

В. М. ВОЛОСОВ

# О НЕЛИНЕЙНЫХ КОЛЕБАНИЯХ С ОДНОЙ СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ СИСТЕМЫ С МЕДЛЕННО ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ ПАРАМЕТРАМИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 4 VI 1957)

§ 1. Постановка задачи. В <sup>(3,4)</sup> исследовались колеблющиеся решения уравнения

$$\ddot{x} + Q(\varepsilon t, x) + \varepsilon f(\varepsilon, \varepsilon t, x, \dot{x}) = 0, \quad |\varepsilon| \ll 1, \quad (1)$$

где  $Q$  и  $\varepsilon f$  интерпретировались соответственно как медленно изменяющиеся (ввиду наличия малого множителя  $\varepsilon$  при аргументе  $t$ ) основная сила, вызывающая колебательное движение, и малая возмущающая сила, зависящая от скорости  $\dot{x}$ . В работе <sup>(3)</sup> уравнение (1) записывалось в виде  $\frac{d}{dt} [m(\varepsilon t) \dot{x}] + \varepsilon f + Q = 0$  ( $m(\varepsilon t)$  — медленно изменяющаяся масса), что эквивалентно (1). Было показано, что при условии  $\text{sign } Q = \text{sign } x$ , которое определяет колебательный характер решения, и некоторых других ограничениях решение (1), удовлетворяющее начальным условиям  $x(0) = x_0$ ,  $\dot{x}(0) = \dot{x}_0$  ( $x_0^2 + \dot{x}_0^2 \neq 0$ ), на большом интервале времени  $t \sim 1/\varepsilon$  колеблется около положения равновесия  $x = 0$  с медленно изменяющимися амплитудой и периодом, для которых получены формулы, определяющие эти величины с точностью до величин порядка  $\varepsilon$  включительно на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$ .

Амплитуда колебаний описывается двумя амплитудными кривыми  $F_1(\varepsilon t, \varepsilon) \equiv F_{10}(\varepsilon t) + \varepsilon F_{11}(\varepsilon t)$ ,  $F_2(\varepsilon t, \varepsilon) \equiv F_{20}(\varepsilon t) + \varepsilon F_{21}(\varepsilon t)$ , к которым при  $\varepsilon \rightarrow 0$  приближаются соответственно максимумы и минимумы решения. Функции  $F_{10}(\varepsilon t)$  и  $F_{20}(\varepsilon t)$  — нулевые приближения амплитуды, описывающие максимумы и минимумы решения с погрешностью  $\sim \varepsilon$  на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$ . Величины  $\varepsilon F_{11}(\varepsilon t)$  и  $\varepsilon F_{21}(\varepsilon t)$  — поправки к нулевому приближению амплитуды, а  $F_1(\varepsilon, \varepsilon t)$  и  $F_2(\varepsilon, \varepsilon t)$  — первые приближения, описывающие амплитуду с точностью до  $\varepsilon$  включительно. Для  $F_{kj}(\varepsilon t)$  ( $k = 1, 2$ ;  $j = 0, 1$ ) в <sup>(3,4)</sup> выведены уравнения, определяющие эти величины как медленные функции времени  $t$ , которые мы здесь вновь не выписываем. Период колебаний был определен в <sup>(3,4)</sup> как время между двумя соседними максимумами или минимумами. Период описывается с помощью функции  $T(\varepsilon t, \varepsilon) \equiv T_0(\varepsilon t, F_{10}, F_{20}) + \varepsilon T_1(\varepsilon t, F_{10}, F_{20}, F_{11}, F_{21})$ , где

$$T_0 \equiv 2 \sum_{k=1}^2 (-1)^{k+1} \int_0^{F_{k0}} dx \left( 2 \int_x^{F_{k0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{-1/2}, \quad (2)$$

$$T_1 \equiv \sum_{k=1}^2 \left\{ \frac{\partial T_0}{\partial F_{k0}} F_{k1} + (-1)^k \sum_{i=1}^2 \int_0^{F_{k0}} dx \left( 2 \int_x^{F_{k0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{-3/2} \times \right.$$

$$\left. \times \int_x^{F_{k0}} f[0, \varepsilon t, x, (-1)^i \left( 2 \int_x^{F_{k0}} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2}] dx \right\},$$

а  $F_{kj} = F_{kj}(\varepsilon t)$  ( $k = 1, 2; j = 0, 1$ ) — приближения амплитуды. При произвольном значении  $t$  в пределах рассматриваемого периода величина  $T_0$  — нулевое приближение периода, определяющее его с погрешностью  $\sim \varepsilon$ , а  $\varepsilon T_1$  — поправка к нулевому приближению, так как  $T = T_0 + \varepsilon T_1$  является первым приближением периода и определяет его с точностью до  $\varepsilon$  включительно, если в слагаемое  $T_0$  подставить  $t = \theta$ , где  $\theta$  — середина рассматриваемого периода. Метод <sup>(3,4)</sup> позволяет также вычислить период и амплитуду с любой большей точностью.

Знание амплитуды и периода решения (1) не дает еще непосредственной возможности вычислить значение решения  $x(t, \varepsilon)$  при произвольном значении  $t$  из интервала времени порядка  $1/\varepsilon$ . Эта задача и решается в настоящей статье. Здесь выводится формула для решения (1), которая определяет его с погрешностью  $\sim \varepsilon$ . Разработанные методы позволяют вычислить решение и с большей, наперед заданной точностью. Задача изучения уравнений, содержащих малый параметр, предложена автору А. Н. Тихоновым.

§ 2. Асимптотическая формула для решения. Решение  $x(t, \varepsilon)$  уравнения (1), удовлетворяющее начальным условиям  $x(0) = x_0$ ,  $\dot{x}(0) = \dot{x}_0$ , и его производная  $\dot{x}(t, \varepsilon)$  при произвольном значении  $t$  из промежутка  $t \sim 1/\varepsilon$  определяются с погрешностью  $\sim \varepsilon$  формулами

$$\int_{x(t, \varepsilon)}^{F_{20}(\varepsilon t)} dx \left( 2 \int_x^{F_{20}(\varepsilon t)} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{-1/2} = T_0(\varepsilon t) |\varphi(\varepsilon, \varepsilon t) - E[\varphi(\varepsilon, \varepsilon t)] - 1/2|, \quad (3)$$

$$\dot{x}(t, \varepsilon) = \left( 2 \int_{x(t, \varepsilon)}^{F_{20}(\varepsilon t)} Q(\varepsilon t, x) dx \right)^{-1/2} \text{sign} \{ \varphi(\varepsilon, \varepsilon t) - E[\varphi(\varepsilon, \varepsilon t)] - 1/2 \}, \quad (4)$$

где

$$\varphi(\varepsilon, \varepsilon t) \equiv \int_0^t \frac{dt}{T_0(\varepsilon t) + \varepsilon T_1(\varepsilon t)} - \frac{1}{T_0(0)} \int_{x_0}^{F_{10}(0)} dx \left( 2 \int_x^{F_{10}(0)} Q(0, y) dy \right)^{-1/2} \alpha(\dot{x}_0), \quad (5)$$

$\alpha = \text{sign } \dot{x}_0$  при  $\dot{x}_0 \neq 0$ ,  $\alpha = 1$  при  $\dot{x}_0 = 0$ .

В формулах (3)–(5) величины  $F_{kj}$ ,  $T_j$  ( $k = 1, 2; j = 0, 1$ ) — приближения амплитуды и периода (см. § 1);  $x_0$  и  $\dot{x}_0$  — начальные значения; величина  $x(t, \varepsilon)$ , входящая в (4), должна быть вычислена по формуле (3).

Удобство формул (3)–(5) и формул для  $F_{kj}(\varepsilon t)$  ( $k = 1, 2; j = 0, 1$ ) из <sup>(3,4)</sup> состоит в том, что все вычисляемые величины непосредственно выражаются через функции  $Q, f$ , входящие в (1).

Условия, при которых справедливы приведенные результаты, аналогичны тем ограничениям, которые приведены в <sup>(3,4)</sup>, и мы их здесь не повторяем. Заметим, однако, что ограничения в <sup>(3,4)</sup> могут быть значительно ослаблены; так, например, от требования  $\partial Q / \partial x|_{x=0} \neq 0$ , приведенного в <sup>(3)</sup>, вообще можно освободиться.

§ 3. Об исследовании уравнения (1) с помощью метода усреднения. Решения (1) могут быть исследованы также с помощью метода усреднения Н. М. Крылова — Н. Н. Боголюбова <sup>(2)</sup>. Такое исследование проводилось Ю. А. Митропольским <sup>(1)</sup>. Для сравнения результатов настоящей статьи и <sup>(1)</sup> запишем формулы (3)–(5) из § 2 в другой форме. Если в явном виде как функция  $t$  известно общее решение вырожденного уравнения

$$\ddot{x}_0 + Q(\tau, x_0) = 0, \quad (6)$$

в котором аргумент  $\tau$ , стоящий вместо  $\varepsilon t$ , считается параметром, то формулы (3)–(5) могут быть записаны с помощью этого решения. Рассмотрим решение (6), удовлетворяющее начальным условиям  $x_0(0) = b_1 > 0$ ,  $\dot{x}_0(0) = 0$ . При ограничениях, наложенных на  $Q$ , это решение при соответствующих начальных значениях будет периодическим и может быть



найденно квадратурами. Очевидно,  $b_1$  — максимум решения. Обозначим через  $b_2 < 0$  минимум  $x_0$ . Величины  $b_1, b_2$  связаны соотношением  $\int_{b_1}^{b_2} Q dx = 0$ , а решение  $x_0 = x_0(b_1, b_2, \tau, t)$  имеет период  $T_0(\tau, b_1, b_2)$ , где  $T_0$  — функция, определяемая формулой (2), в которую вместо  $\varepsilon t, F_{10}, F_{20}$  подставлены соответственно  $\tau, b_1, b_2$ . Тогда формулы (3)–(5) можно записать в эквивалентной форме

$$\begin{aligned} x(t) &= x_0[F_{10}(\varepsilon t), F_{20}(\varepsilon t), \varepsilon t, \psi(t, \varepsilon)], \\ \dot{x}(t) &= \dot{x}_0[F_{10}(\varepsilon t), F_{20}(\varepsilon t), \varepsilon t, \psi(t, \varepsilon)], \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\psi(t, \varepsilon) \equiv T_0(\varepsilon t) \phi(\varepsilon, \varepsilon t)$ . Таким образом, формулы (3)–(5), по которым вычисляется решение (1), выражают его, согласно (7), с погрешностью  $\sim \varepsilon$  через решение  $x_0(b_1, b_2, \tau, t)$  вырожденного уравнения (6), в которое вместо  $b_1, b_2, \tau$  и аргумента  $t$  подставлены соответственно  $F_{10}(\varepsilon t), F_{20}(\varepsilon t), \varepsilon t$  и функция  $\psi$ , являющаяся фазой колебаний.

Представление решения в форме, аналогичной (7), применялось в (1), где уравнение (1) записывалось в виде

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + f(x, \tau) = \varepsilon F(\tau, x, \frac{dx}{dt}, \varepsilon) \quad (\tau = \varepsilon t). \quad (8)$$

Для получения асимптотики решения (8) в (1) вводится вырожденное уравнение  $d^2 x/dt^2 + f(x, \tau) = 0$  ( $\tau$  — параметр). Решение этого вырожденного уравнения записывается в виде  $x = z(a, \omega t + \varphi, \tau)$ , где  $a$  и  $\varphi$  — произвольные постоянные;  $\omega(a, \tau)$  — угловая частота;  $z$  — периодическая по аргументу  $\psi = \omega t + \varphi$  функция периода  $2\pi$ , удовлетворяющая уравнению  $\omega^2 z''_{\psi} + f(z, \tau) = 0$ . В (1) уравнения приближений не записываются непосредственно через функции  $f, F$ , входящие в (8), и для получения асимптотики необходимо знать общее решение уравнения  $\omega^2 z''_{\psi} + f(z, \tau) = 0$  в форме разложения в тригонометрический ряд Фурье вида  $z(a, \psi, \tau) = a \sin \psi + \sum_{n \neq 1} \theta_n(a, \tau) e^{in\psi}$ .

Таким образом, за параметр  $a$ , определяющий решение, выбрана амплитуда первой гармоники (заметим, что в нелинейных уравнениях амплитуда первой гармоники, в отличие от уравнений, близких к линейным, отличается, вообще говоря, от истинной амплитуды, описывающей максимальные отклонения от положения равновесия, на конечную величину). Для решения (8) в (1) приводится формула

$$x = z(a_1, \psi_1, \tau) \quad (\tau = \varepsilon t), \quad (9)$$

где  $a_1$  — амплитуда первой гармоники и  $\psi_1$  — фаза колебаний определяются некоторой системой дифференциальных уравнений, правые части которой выражаются через бесконечную последовательность коэффициентов Фурье функции  $z(a, \psi, \tau)$  и некоторых других функций. Упомянутая система уравнений определяет  $a_1$  с погрешностью  $\sim \varepsilon$ , а фазу  $\psi_1$  — с некоторой конечной, вообще говоря, погрешностью на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$ . Поэтому формула (9) не определяет, вообще говоря, решения (8) с погрешностью  $\sim \varepsilon$  на интервале  $t \sim 1/\varepsilon$ , а дает некоторую конечную погрешность. Сказанное подтверждается примером уравнения вида  $\ddot{x} + Q(x) = \varepsilon^2 \dot{x}$ , где функция  $Q$  такова, что  $\omega'_a \neq 0$ . Расчет этого примера особенно упрощается, если положить конкретно  $Q = \text{sign } x$ . Для уравнений, близких к линейным, т. е. при  $Q \equiv \omega^2(\varepsilon t)x$ , формула (9) дает погрешность  $\sim \varepsilon$ , так как в этом случае частота  $\omega$  не зависит от  $a$ ; в нелинейном же случае  $\omega$ , вообще говоря, существенно зависит от  $a$ . Точность

формулы (9) для нелинейного случая может быть повышена, если в уравнениях для  $a_1$  и  $\phi_1$  удержат члены  $\sim \varepsilon^2$ .

В (1) рассматривается и тот случай, когда функция  $F$  из (8) явно периодически зависит от  $t$ . В уравнениях, определяющих  $a_1$  и  $\phi_1$ , приведенных для этого случая в (1), также не удержаны члены  $\sim \varepsilon^2$ .

Формулы (3)–(5) § 2 выводятся с помощью методов, развитых в (3,4), независимо от метода усреднения. Если за параметр, определяющий решение, выбрать не амплитуду первой гармоники, а истинную амплитуду колебаний, то последовательное применение метода усреднения в сочетании с некоторыми методами из (3,4), также приводит к формулам (3)–(5).

Автор пользуется случаем выразить признательность Л. С. Соловьеву за интересные дискуссии.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
2 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ю. А. Митропольский, Нестационарные процессы в нелинейных колебательных системах, 1955. <sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Митропольский, Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний, 1956. <sup>3</sup> В. М. Волосов, ДАН, 106, № 1 (1956). <sup>4</sup> В. М. Волосов, ДАН, 114, № 6\* (1957); 115, № 1 (1957).

#### \* ПОПРАВКА

В мою статью «О решениях нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка с медленно изменяющимися коэффициентами», напечатанную в ДАН, т. 114, № 6, следует внести следующие исправления.

Стр. 1151, строка 10 снизу напечатано:

$$\times \int_x^{Fj0} dy \left( 2 \int_y^{Fj0} Q(\varepsilon t, z) dz \right)^{-3/2} \int_y^{Fj0} f_1 \left[ \varepsilon t, z, (-1)^i \left( 2 \int_z^{Fj0} Q(\varepsilon t, u) du \right)^{1/2} \right] dz -$$

следует читать:

$$\times \left( 2 \int_x^{Fj0} Q(\varepsilon t, z) dz \right)^{-3/2} \int_x^{Fj0} f_1 \left[ \varepsilon t, z, (-1)^i \left( 2 \int_z^{Fj0} Q(\varepsilon t, u) du \right)^{1/2} \right] dz -$$

Стр. 1151, строка 9 снизу напечатано:

$$- (-1)^{i+j} f'_{1x} \left[ \varepsilon t, x, (-1)^i \left( 2 \int_x^{Fj0} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2} \right] \left( 2 \int_x^{Fj0} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{-3/2} \times$$

следует читать:

$$- (-1)^{i+j} f'_{1x} \left[ \varepsilon t, x, (-1)^i \left( 2 \int_x^{Fj0} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{1/2} \right] \left( 2 \int_x^{Fj0} Q(\varepsilon t, y) dy \right)^{-3/2} \times$$

В. М. Волосов



Г. М. ЖИСЛИН

# О СУЩЕСТВОВАНИИ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 21 VI 1957)

В настоящей заметке рассматривается вопрос о существовании собственных функций уравнения Шредингера

$$H\psi = E\psi, \quad H\psi = - \sum_{i=1}^n a_i \Delta_i \psi - \sum_{i=1}^n b_i \frac{\psi}{r_i} + \sum_{i < j}^{1,n} c_{ij} \frac{\psi}{r_{ij}}. \quad (1)$$

Здесь  $\psi = \psi(P)$  — волновая функция системы, определенная во всем евклидовом пространстве  $R_{3n}$  переменных  $x_i, y_i, z_i, i = 1, 2, \dots, n$ ;  $P(x_1 \dots x_n, y_1 \dots y_n, z_1 \dots z_n)$  — произвольная точка из  $R_{3n}$ ;  $F$  — значение энергии системы в состоянии  $\psi$ ;  $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ ;  $r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$ ;  $r_{ij} =$

$= \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ ;  $a_i, b_i, c_{ij}$  — положительные числа,  $1 \leq i < j \leq n$ ; уравнение (1) рассматривается во всем пространстве  $R_{3n}$ .

Для  $n = 1$  собственные функции и собственные значения уравнения (1) известны (1). Для  $n = 2$  при частных значениях коэффициентов, соответствующих атому гелия\*, существование счетной последовательности собственных значений уравнения (1) доказано Като (2). При  $n > 2$  вопрос о существовании собственных значений уравнения (1) не был изучен.

Ниже дается доказательство существования счетной последовательности собственных значений для систем общего вида, определяемых уравнением (1)\*\*.

Основная теорема. Пусть коэффициенты  $b_i$  и  $c_{ij}$  уравнения (1) удовлетворяют неравенствам

$$b_i > \sum_{j \neq i}^{1,n} c_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2)$$

Тогда существует бесконечная последовательность собственных значений уравнения (1); кратность каждого из них конечна; собственные функции дифференцируемы любое число раз и удовлетворяют уравнению (1) в каждой точке, не лежащей ни на одном из многообразий  $r_i = 0, i = 1, 2, \dots, n; r_{ij} = 0, 1 \leq i < j \leq n$ .

п. 1. Для доказательства этой теоремы достаточно рассматривать лишь действительные функции. Пусть  $\psi(P)$  и  $\varphi(P)$  — измеримые в  $R_{3n}$  функции. Введем следующие обозначения:

$$(\psi, \varphi) = \int_{R_{3n}} \psi \varphi d\Omega, \quad \|\psi\|^2 = (\psi, \psi), \quad \mathcal{L}^2(R_{3n}) = \{\psi(P), \|\psi\| < +\infty\}.$$

\*  $a_1 = a_2 = \hbar^2 \cdot 2m^{-1}, b_1 = b_2 = 2e^2, c_{12} = e^2$ , где  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ .

\*\* В частности, рассматриваемые системы включают все атомы и ионы, если предположить, что их ядра неподвижны.

Будем говорить, что функция  $\psi$  принадлежит пространству  $W_2^1(R_{3n})$ , если  $\psi$  имеет в любой ограниченной области пространства  $R_{3n}$  обобщенные (в смысле С. Л. Соболева <sup>(3)</sup>) производные первого порядка и выполняется условие

$$\|\psi\|_{W_2^1(R_{3n})} = \int_{R_{3n}} (|\psi|^2 + |\operatorname{grad} \psi|^2) d\Omega < +\infty.$$

Пусть оператор  $H$  определен в  $D_H$  ( $D_H$  — совокупность всех финитных дважды непрерывно дифференцируемых в  $R_{3n}$  функций) и оператор  $\tilde{H}$  — самосопряженное расширение оператора  $H$ .

Положим

$$L[\psi] = (H\psi, \psi) = \sum_{i=1}^n a_i \int_{R_{3n}} |\operatorname{grad}_i \psi|^2 d\Omega - \sum_{i=1}^n b_i \int_{R_{3n}} \frac{|\psi|^2}{r_i} d\Omega + \\ + \sum_{i < j}^{1, n} c_{ij} \int_{R_{3n}} \frac{|\psi|^2}{r_{ij}} d\Omega,$$

$$\text{где } |\operatorname{grad}_i \psi|^2 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z_i}\right)^2.$$

Определим классы функций  $Q_{3n}^{(p)}$

$$Q_{3n}^{(0)} = \{\psi, \psi \in W_2^1(R_{3n}), \|\psi\| = 1\};$$

$$Q_{3n}^{(p)} \{\psi, \psi \in Q_{3n}^{(0)}, (\psi, \varphi_l) = 0, l = 0, 1, \dots, p-1\} \quad (p = 1, 2, \dots),$$

где  $\varphi_l$  — функция, реализующая минимум функционала  $L[\psi]$  в  $Q_{3n}^{(l)}$ .

**Лемма 1.** Если существует функция  $\varphi_0$ , реализующая минимум функционала  $L[\psi]$  в классе  $Q_{3n}^{(0)}$  и  $\lambda_{3n}^{(0)} = L[\varphi_0]$ , то  $\lambda_{3n}^{(0)}$  — наименьшее собственное значение оператора  $\tilde{H}$  и  $\tilde{H}\varphi_0 = \lambda_{3n}^{(0)}\varphi_0$ . Пусть существуют функции  $\varphi_l$  такие, что  $L[\varphi_l] = \inf L[\psi]$ ,  $\psi \in Q_{3n}^{(l)}$ ,  $l = 0, 1, \dots, p-1$ , где  $p$  — любое фиксированное натуральное число. Если существует функция  $\varphi_p$ , реализующая  $\inf L[\psi]$ ,  $\psi \in Q_{3n}^{(p)}$ , и  $\lambda_{3n}^{(p)} = L[\varphi_p]$ , то  $\lambda_{3n}^{(p)}$  —  $(p+1)$ -е (с учетом кратности) собственное значение оператора  $\tilde{H}$  и  $\tilde{H}\varphi_p = \lambda_{3n}^{(p)}\varphi_p$ . Все числа  $\lambda, \lambda < \sup_{(p)} \lambda_{3n}^{(p)}$ , не совпадающие с  $\lambda_{3n}^{(p)}$  ни для какого  $p$ , являются регулярными точками оператора  $\tilde{H}$ .

Эта лемма выражает известные экстремальные свойства собственных значений <sup>(4)</sup> в применении к оператору  $\tilde{H}$ .

п. 2. Последовательность функций  $\{u_m\}$  из  $\mathcal{L}^2(R_{3n})$  называется *нерастекающейся*, если по любому  $\varepsilon > 0$  можно указать число  $A > 0$  так, что для всех  $m$  и выбранного  $A$  выполняется

$$\int_{r > A} |u_m|^2 d\Omega < \varepsilon.$$

Последовательность  $\{u_m\}$  из  $\mathcal{L}^2(R_{3n})$ , не обладающая этим свойством, называется *растекающейся*.

**Лемма 2\*.** Для существования функции, реализующей  $\inf L[\psi]$ ,  $\psi \in Q_{3n}^{(p)}$  ( $p \geq 0$ ), необходимо и достаточно, чтобы для рассматриваемой вариационной задачи существовала *нерастекающаяся минимизирующая последовательность*.

\* Это предложение впервые было получено в работе Е. Ф. Жиженковой, выполненной в Горьковском государственном университете в 1954 г. См. также <sup>(5)</sup>.



**Доказательство.** Необходимость очевидна. Достаточность показывается путем выбора сходящейся слабо в  $W_2^1(R_{3n})$  не растекающейся минимизирующей последовательности и использования полунепрерывности снизу функционала  $L[\psi]$  по этой последовательности <sup>(6)</sup>.

п. 3. Последовательность функций  $\{u_m\}$  из  $\mathcal{L}^2(R_{3n})$  называется полностью растекающейся, если для любой ограниченной области  $\Omega$  пространства  $R_{3n}$  имеет место

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \int_{\Omega} |u_m|^2 d\Omega = 0.$$

**Лемма 3.** Если существует растекающаяся минимизирующая последовательность  $\{\psi_m\}$  для функционала  $L[\psi]$  в  $Q_{3n}^{(p)}$ , то существует и полностью растекающаяся минимизирующая последовательность для  $L[\psi]$  в  $Q_{3n}^{(p)}$ .

**Доказательство.** Можно считать, что  $\{\psi_m\}$  сходится слабо в  $W_2^1(R_{3n})$  к некоторой функции  $\varphi_0$  из  $W_2^1(R_{3n})$ . Последовательность  $v_m = u_m \|u_m\|^{-1}$ ,  $u_m = \psi_m - \varphi_0$ ,  $m = 1, 2, \dots$ , — минимизирующая для  $L[\psi]$  в  $Q_{3n}^{(p)}$ . Используя теорему Кондрашева <sup>(3)</sup> и то, что последовательность  $\{\psi_m\}$  растекается, можно показать, что  $\{v_m\}$  полностью растекается.

п. 4. Пусть  $R_{3n-3,i} — 3(n-1)$ -мерное евклидово пространство переменных  $x_j, y_j, z_j, j = 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, n, n > 2$ ;  $P_{3n-3,i}$  — произвольная точка пространства  $R_{3n-3,i}$ ;  $\varphi$  — произвольная функция из  $W_2^1(R_{3n-3,i})$  (пространство  $W_2^1(R_{3n-3,i})$  определяется аналогично  $W_2^1(R_{3n})$ ).

Положим

$$L_{3n-3,i}[\varphi] = \sum_{j \neq i}^{1,n} a_j \int_{R_{3n-3,i}} |\text{grad}_j \varphi|^2 d\Omega - \sum_{j \neq i}^{1,n} b_j \int_{R_{3n-3,i}} \frac{|\varphi|^2}{r_j} d\Omega + \sum_{\substack{1 \leq j \\ j \neq i}}^{1,n} c_{lj} \int_{R_{3n-3,i}} \frac{|\varphi|^2}{r_{lj}} d\Omega,$$

$$Q_{3n-3,i} = \{\varphi, \varphi \in W_2^1(R_{3n-3,i}), \|\varphi\| = 1\};$$

$$\lambda_{3n-3,1} = \inf L_{3n-3,i}[\varphi], \varphi \in Q_{3n-3,i}; \lambda_{0,1} = 0.$$

**Лемма 4.** Пусть полностью растекающаяся последовательность функций  $\{u_m\}$  удовлетворяет условию

$$\int_{R_{3n}} |\text{grad } u_m|^2 d\Omega < M \quad (M \text{ не зависит от } m)$$

$$\|u_m\| = 1, \quad m = 1, 2, \dots$$

Тогда

$$\lim_{m \rightarrow \infty} L[u_m] \geq \min_{1 \leq i \leq n} \{\lambda_{3n-3,i}\}. \quad (3)$$

Если, кроме того, предполагается, что  $\{u_m\}$  — минимизирующая последовательность какой-либо из вариационных задач леммы 1, то неравенство (3) превращается в равенство.

Утверждение леммы 4 (с учетом леммы 3) имеет следующий физический смысл: из наличия растекающейся минимизирующей последовательности вытекает, что уход частицы, в среднем, энергетически выгоден или энергетически безразличен. В доказательстве оценивается изменение среднего значения энергии при уходе каждой из частиц и сравнивается среднее значение энергии оставшейся системы со средним значением энергии исходной системы.

п. 5. Теорема. Если числа  $b_i$  и  $c_{ij}$  ( $1 \leq i < j \leq n$ ) удовлетворяют неравенству (2), то существует функция  $\varphi_p$ , реализующая  $\inf \Phi[\Phi], L \in Q_{3n}^{(p)}$ ,  $p = 0, 1, 2, \dots$

Доказательство проведем для  $p = 0$ . В силу лемм 2 и 3 достаточно показать, что минимизирующая последовательность  $\{\psi_m\}$  для функционала  $L[\Phi]$  в классе  $Q_{3n}^{(0)}$  не может полностью растекаться.

В силу леммы 4 для этого достаточно установить, что

$$\lambda_{3n}^{(0)} < \lambda_{3n-3, i_0}, \quad (4)$$

где

$$\lambda_{3n}^{(0)} = \lim_{m \rightarrow \infty} L[\psi_m], \quad \lambda_{3n-3, i_0} = \min_{1 \leq i \leq n} \lambda_{3n-3, i}.$$

Для  $n = 1$  это очевидно, ибо  $\lambda_3^{(0)} < 0$ . Пусть неравенство (4) выполняется для  $n \leq s-1$ . Докажем, что (4) верно для  $n = s$ . Пусть  $\lambda_{3s-3, i_0} = \min_{1 \leq i \leq s} \lambda_{3s-3, i}$ ; из предположения индукции следует существование функции  $f(P_{3s-3, i_0})$ ,  $f \in Q_{3s-3, i_0}$ , для которой  $L_{3s-3, i_0}[f] = \lambda_{3s-3, i_0}$ . Пусть  $R^{(i_0)}$  — 3-мерное евклидово пространство переменных  $x_{i_0}, y_{i_0}, z_{i_0}$ ;  $g(x_{i_0}, y_{i_0}, z_{i_0})$  — финитная непрерывно дифференцируемая в  $R^{(i_0)}$  функция такая, что  $\int_{R^{(i_0)}} |g|^2 d\Omega = 1$ .

Положим  $\Phi_k = k^{1/2} g(kx_{i_0}, ky_{i_0}, kz_{i_0}) \cdot f(P_{3s-3, i_0})$ , где  $k$  — произвольное положительное число. Легко видеть, что

$$\begin{aligned} L_s[\Phi_k] &= \lambda_{3s-3, i_0} + k^2 a_{i_0} \int_{R_{3s}} |\text{grad}_{i_0} \Phi_1|^2 d\Omega + \\ &+ k \sum_{j \neq i_0}^{1, n} c_{i_0 j} \{I_j(k) - I_j(0)\} - k\alpha I_j(0), \end{aligned}$$

где

$$I_j(k) = \int_{R_{3s}} \frac{|\Phi_1|^2 d\Omega}{V(x_{i_0} - kx_j)^2 + (y_{i_0} - ky_j)^2 + (z_{i_0} - kz_j)^2}; \quad \alpha = b_{i_0} - \sum_{j \neq i_0}^{1, s} c_{i_0 j} > 0$$

$(I_j(k) - I_j(0)) \rightarrow 0$  при  $k \rightarrow 0$ , и поэтому

$$L_{3s}[\Phi_k] < \lambda_{3s-3, i_0}$$

для достаточно малого  $k$ .  $\Phi_k \in Q_{3s}^{(0)}$ , поэтому из (5)

$$\lambda_{3s}^{(0)} < \lambda_{3s-3, i_0},$$

откуда и вытекает справедливость теоремы.

Основная теорема следует из доказанной теоремы, леммы 1 и результатов Фридрихса (7).

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. А. Г. Сигалову за руководство работой.

Горьковский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
20 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, **1**, 1951. <sup>2</sup> Т. Като, Trans. Am. Math. Soc., **70**, 2, 212 (1951). <sup>3</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>4</sup> С. Г. Михлин, Прямые методы в математической физике, М.—Л., 1950. <sup>5</sup> А. П. Молчанов, Тр. Моск. матем. общ., **2**, 169 (1953). <sup>6</sup> В. И. Казимиров, Усп. матем. наук, **11**, 3 (69), 125 (1956). <sup>7</sup> K. Friedrichs, Am. J. Math., **61**, 2, 523 (1939).



Е. К. ИСАКОВА

# АСИМПТОТИКА РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВТОРОГО ПОРЯДКА ПАРАБОЛИЧЕСКОГО ТИПА С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ ПРИ СТАРШЕЙ ПРОИЗВОДНОЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 21 VI 1957)

В настоящей заметке рассматривается поведение при  $\varepsilon \rightarrow 0$  ( $\varepsilon > 0$ ) решения следующей задачи (задачи Коши):

$$L_\varepsilon u^\varepsilon(x, t) = \varepsilon u_{xx}^\varepsilon - u_t^\varepsilon + b(x, t) u_x^\varepsilon + c(x, t) u^\varepsilon = 0; \quad (1)$$

$$u^\varepsilon(x, t)|_{t=0} = \psi(x), \quad (x, t) \in D_\infty (-\infty < x < \infty, 0 \leq t \leq T), \quad (2)$$

где:

а)  $\psi^{(k)}(x)$  непрерывны для  $x \neq 0$ ; существует  $\lim_{x \rightarrow \pm 0} \psi^{(k)}(x) = \psi^{(k)}(\pm 0)$ ,  $\psi(+0) \neq \psi(-0)$ ,  $k = 0, 1, \dots, n$ ,  $n \geq 1$ ;  $|\psi^{(n)}(x) - \psi^{(n)}(-0)| < C|x|$  для  $-\delta \leq x \leq 0$ ;  $|\psi^{(n)}(x) - \psi^{(n)}(+0)| < Cx$  для  $0 \leq x \leq \delta$ , где  $C > 0$ ,  $\delta > 0$  произвольно мало;

б)  $\psi^{(r)}(x)$ ,  $r = 0, 1, \dots, n$ , растут при  $|x| \rightarrow \infty$  не быстрее  $\exp(C_0 x^2)$ ,  $C_0 > 0$  — некоторая постоянная (для простоты все дальнейшие рассуждения проводятся в предположении ограниченности  $\psi^{(r)}(x)$ );

в) функции  $b(x, t)$ ,  $b_x(x, t)$ ,  $b_t(x, t)$ ,  $b_{xx}(x, t)$ ,  $c(x, t)$  в  $D_\infty$  удовлетворяют условию Липшица по  $x$  и  $t$ , кроме того  $b(x, t)$ ,  $b_x(x, t)$ ,  $c(x, t)$  предполагаются ограниченными.

Обозначим через  $v(x, t)$  решение (1), (2) при  $\varepsilon = 0$ :

$$L_0 v(x, t) = -v_t + bv_x + cv = 0; \quad (1^0)$$

$$v(x, t)|_{t=0} = \psi(x), \quad (x, t) \in D_\infty, \quad (2^0)$$

а через  $l(x, t)$  — характеристику уравнения (1<sup>0</sup>), проходящую через точку  $(x, t)$ .

При вырождении дифференциальных уравнений высшего порядка в уравнения низшего порядка происходит, с одной стороны, потеря части граничных условий, что вызывает явление «пограничного слоя», с другой стороны, может происходить потеря гладкости для решения вырожденного уравнения. В первом случае вблизи той части границы, где происходит потеря условий для решения невырожденного уравнения, можно написать асимптотику (см., например, (1)). Второй случай имеет место в рассматриваемой здесь задаче. При этом в окрестности характеристики  $l(0, 0)$ , на которой происходит потеря гладкости решения  $v(x, t)$  задачи (1<sup>0</sup>), (2<sup>0</sup>), для решения  $u^\varepsilon(x, t)$  можно наблюдать явление «внутреннего пограничного слоя». В работе дается асимптотика решения  $u^\varepsilon(x, t)$  вблизи  $l(0, 0)$ .

Определение. Главную по  $\varepsilon$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$  часть  $u^\varepsilon(x, t) - v(x, t)$  внутри некоторой окрестности  $l(0, 0)$  назовем внутренним параболическим пограничным слоем.

Переходя от  $x$  и  $t$  к новым переменным  $y$  и  $z$ , где  $z$  — длина дуги характеристики  $l(x, t)$  между точками  $(y, 0)$  и  $(x, t)$ , а  $y$  — расстояние по оси  $x$  от начала координат до точки пересечения  $l(x, t)$  с  $t = 0$ , и сохраняя прежние обозначения, запишем (1), (2) в виде

$$L_\varepsilon u^\varepsilon(z, y) = \varepsilon a(z, y) u_{yy}^\varepsilon - u_z^\varepsilon + c'(z, y) u^\varepsilon; \quad (1)$$

$$u^\varepsilon(z, y)|_{z=0} = \psi(y), \quad -\infty < y < \infty, \quad 0 \leq z \leq Z, \quad (2)$$

где  $a(z, y) = (1 + b^2)^{-1/2}$ ,  $c'(z, y) = c(1 + b^2)^{-1/2}$ . Для дальнейшего достаточно рассматривать случай, когда  $\psi(x) \equiv 0$  при  $x > 0$ . Пусть теперь  $h^+(x) = 1$  для  $x \geq 0$  и  $h^+(x) = 0$  для  $x < 0$ ;  $h^-(x) = 1 - h^+(x)$ ,  $D_R$  есть  $(|x| \leq R, 0 \leq t \leq T)$ ;  $D'_R$  есть  $(|y| \leq R, 0 \leq z \leq Z)$ .

Лемма. Если  $b$  и  $c$  — постоянные и выполнены условия а), б), то для решения  $u^\varepsilon$  задачи (1), (2) в окрестности  $l(0, 0)$  (в переменных  $y, z$  — в окрестности  $y = 0$ ) справедливо представление

$$u^\varepsilon(z, y) = v(z, y) + v_{0\varepsilon}(z, y) + \sum_{h=1}^n (v_h^+(z, y, \varepsilon) + v_h^-(z, y, \varepsilon)) + O(\sqrt{\varepsilon^{n+1}}), \quad (3)$$

где  $v(z, y)$  — решение (1'), (2') при  $\varepsilon = 0$ ;

$$v_{0\varepsilon}(z, y) = \frac{\psi(-0)}{\sqrt{\pi}} h^+(y) \int_{y/2\sqrt{\varepsilon z}}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi - \frac{\psi(-0)}{\sqrt{\pi}} h^-(y) \int_{-\infty}^{y/2\sqrt{\varepsilon z}} e^{-\xi^2} d\xi$$

определенный выше пограничный слой;

$$v_h^+(z, y, \varepsilon) = \frac{\psi^{(h)}(-0)}{\sqrt{\pi}} h^+(y) \sum_{i=0}^h \frac{(-1)^i y^{h-i} (2\sqrt{\varepsilon z})^i}{(h-i)! i!} \int_{y/2\sqrt{\varepsilon z}}^{\infty} \xi^i e^{-\xi^2} d\xi,$$

$$v_h^-(z, y, \varepsilon) = \frac{\psi^{(h)}(-0)}{\sqrt{\pi}} h^-(y) \times$$

$$\times \left\{ \sum_{i=1}^h \frac{(-1)^i (y)^{h-i} (2\sqrt{\varepsilon z})^i}{i! (h-i)!} \int_{y/2\sqrt{\varepsilon z}}^{\infty} \xi^i e^{-\xi^2} d\xi - y^h \int_{-\infty}^{y/2\sqrt{\varepsilon z}} e^{-\xi^2} d\xi \right\}$$

имеют порядок  $\sqrt{\varepsilon^h}$  равномерно относительно  $y$  при  $(y, z) \in D'_R$ ,  $v_{0\varepsilon}(z, y)$  имеет порядок  $\sqrt{\varepsilon}$  при любом  $y \neq 0$  (при этом положено  $a = 1$ ,  $c' = 0$ ).

Пусть коэффициенты  $b$  и  $c$  уравнения (1) являются функциями  $x$  и  $t$ . Построим функцию  $\tilde{a}(z, y)$  такой же гладкости, что и  $a(z, y)$ , равную  $a(z, y)$  при  $|y| \geq 2\varepsilon_0$  и  $a(0, z)$  при  $|y| \leq \varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_0 > 0$ . Аналогично строим  $\tilde{c}'(z, y)$  по функции  $c'(z, y)$ . Тогда, в силу условия в),  $a(z, y) = \tilde{a}(z, y) + \alpha(z, y, \varepsilon_0)$ ,  $c'(z, y) = \tilde{c}'(z, y) + \beta(z, y, \varepsilon_0)$ , где  $\alpha = \beta \equiv 0$  при  $|y| \geq 2\varepsilon_0$ ,  $\alpha = O(\varepsilon_0)$ ,  $\beta = O(\varepsilon_0)$  при  $|y| < 2\varepsilon_0$ . Обозначая

$$\tilde{L}_\varepsilon u^\varepsilon(z, y) = \varepsilon \tilde{a}(z, y) u_{yy}^\varepsilon - u_z^\varepsilon + \tilde{c}'(z, y) u^\varepsilon, \quad h(\varepsilon, \alpha, \beta, u^\varepsilon) \equiv \varepsilon \alpha u_{yy}^\varepsilon + \beta u^\varepsilon,$$

запишем уравнение (1') в виде

$$L_\varepsilon u^\varepsilon(z, y) = \tilde{L}_\varepsilon u^\varepsilon(z, y) + h(\varepsilon, \alpha, \beta, u^\varepsilon).$$

Можно показать, что для решения  $u^\varepsilon(z, y)$  задачи (1'), (2') имеет место представление

$$u^\varepsilon(z, y) = u_0^\varepsilon(z, y) + \sum_{h=1}^n u_h^\varepsilon(z, y) + O(\sqrt{\varepsilon^{n+1}}), \quad (4)$$



где  $u_0^\varepsilon(z, y)$  — решение уравнения  $\tilde{L}_\varepsilon u_0^\varepsilon(z, y) = 0$  при  $u_0^\varepsilon(z, y)|_{z=0} = \phi(y)$ , а  $u_k^\varepsilon(z, y)$  определяются рекуррентно как решения начальных задач

$$\tilde{L}_\varepsilon u_k^\varepsilon(z, y) = -h(\varepsilon, \alpha, \beta, u_{k-1}^\varepsilon), \quad u_k^\varepsilon|_{z=0} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, n,$$

при этом  $u_k^\varepsilon(z, y) = O(\varepsilon_0^k)$ .

**Теорема 1.** Если выполнены условия а), б), в), то:

1) решение  $u^\varepsilon(x, t)$  задачи (1), (2) сходится при  $\varepsilon \rightarrow 0$  всюду в  $D_\infty$  кроме точек  $l(0, 0)$  и сходится равномерно в  $D_R$  при любом  $R$  вне некоторой окрестности  $l(0, 0)$  к решению  $v(x, t)$  задачи (1<sup>0</sup>), (2<sup>0</sup>);

2) вблизи характеристики  $l(0, 0)$  для решения  $u^\varepsilon(x, t)$  в переменных  $z, y$  справедливо представление (4), где  $u_0^\varepsilon(z, y)$  имеет вид (3),  $u_k^\varepsilon(z, y)$  могут быть получены описанным выше рекуррентным методом, причем

$$\varepsilon_0 = \delta(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} \kappa(\varepsilon); \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \kappa(\varepsilon) = \infty; \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \delta(\varepsilon) = 0; \quad u_k^\varepsilon(z, y) = O(\delta^k(\varepsilon)).$$

Доказательство этой теоремы опирается на принцип локализации (см. ниже). Пусть  $(x_1, t_1)$  — произвольная точка из  $L_\infty$ . Введем функцию  $\phi_\delta(x)$ , равную  $\phi(x)$  для  $x_0 - \delta \leq x \leq x_0 + \delta$  и равную нулю для  $x > x_0 + \delta$ ,  $x < x_0 - \delta$ , где  $x_0$  — точка пересечения характеристики  $l(x_1, t_1)$  с  $t = 0$ .

**Теорема 2** (принцип локализации). Если  $u_\delta^\varepsilon(x, t)$  — решение уравнения (1), удовлетворяющее условию  $u_\delta^\varepsilon(x, t)|_{t=0} = \phi_\delta(x)$ , то

$$u^\varepsilon(x_1, t_1) - u_\delta^\varepsilon(x_1, t_1) = O\left(\frac{1}{\kappa(\varepsilon)} e^{-\kappa^2(\varepsilon)/2}\right), \quad (5)$$

где  $\delta(\varepsilon) = B\sqrt{\varepsilon} \kappa(\varepsilon) \rightarrow 0$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ ;  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \kappa(\varepsilon) = \infty$  (например,  $\kappa(\varepsilon) = \ln \frac{1}{\varepsilon}$ );  $B$  — постоянная.

Обозначим  $\varphi(z, y) = \int_0^y \frac{d\eta}{V a(z, \eta)}$  ( $\varphi(z, y) \rightarrow \pm \infty$  при  $y \rightarrow \pm \infty$ ). Жевре (2)

и Феллер (3) построили фундаментальное решение  $U^\varepsilon(z, y; \tau)$  уравнения (1')

$$U^\varepsilon(z, y; \tau, \xi) = U_0^\varepsilon(z, y; \tau, \xi) + \sum_{n=1}^{\infty} U_n^\varepsilon(z, y; \tau, \xi),$$

где

$$U_0^\varepsilon(z, y; \tau, \xi) = \exp\left\{-\frac{(\varphi(z, y) - \varphi(\tau, \xi))^2}{4\varepsilon(z - \tau)}\right\} / 2 \sqrt{\varepsilon(z - \tau) a(\tau, \xi)},$$

$$U_{n+1}^\varepsilon(z, y; \tau, \xi) = \int_0^z dp \int_{-\infty}^{\infty} \{V \varepsilon \lambda_\varepsilon(p, q) U_{nq}^\varepsilon(p, q; \tau, \xi) -$$

$$- c'(p, q) U_n^\varepsilon(p, q; \tau, \xi)\} U_0^\varepsilon(z, y; p, q) dq,$$

$$\lambda_\varepsilon(p, q) = \sqrt{\varepsilon} a(p, q)/2 + \sqrt{a(p, q)} \varphi_z.$$

При этом решение  $u^\varepsilon(z, y)$  записывается в виде

$$u^\varepsilon(z, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\xi) U^\varepsilon(z, y; 0, \xi) d\xi. \quad (6)$$

Можно доказать неравенство

$$\left| \sum_{n=1}^{\infty} U_n^\varepsilon(z, y; \tau, \xi) \right| < \sum_{n=1}^{\infty} d_n(\varepsilon a(\tau, \xi)(z - \tau))^{-1/2} \exp\left\{-\frac{[\varphi(z, y) - \varphi(\tau, \xi)]^2}{8\varepsilon(z - \tau)}\right\}, \quad (7)$$

где  $d_n = 2^{n-1} K^{2n+1} \sqrt{(z-\tau)^{n-1} / \Gamma(n/2)}$ ;  $2\sqrt{z-\tau} < K$ ;  $[a(\tau, \xi)]^{-1/2} < K$ ;  $|\lambda_\varepsilon(z, y)| + |c'(z, y)| < K$ ;  $K$  — постоянная.

Пусть теперь точка  $p(x_1, t_1)$  при замене  $x, t$  на  $y, z$  переходит в  $P(z_1, y_1)$ ; тогда  $l(x_1, t_1)$  перейдет в прямую  $y = y_1$ , а точка  $p_0(x_0, 0) \rightarrow P_0(0, y_1)$ , и пусть при замене  $z, y$  на  $z, \varphi(z, y)$ , соответственно,  $P(z_1, y_1)$  переходит в  $Q(z_1, \varphi(z_1, y_1))$ , а  $P_0(0, y_1) \rightarrow Q_0(0, \varphi(0, y_1))$ . Тогда  $\delta_1$ -окрестности  $Q_0(0, \varphi(0, y_1))$  на  $z = 0$  плоскости  $(z, \varphi)$  будет соответствовать  $\delta_2$ -окрестность точки  $P_0(0, y_1)$  на  $z = 0$  плоскости  $(z, y)$ , которой, в свою очередь, будет соответствовать  $\delta_3$ -окрестность  $p_0(x_0, 0)$  на прямой  $t = 0$ . Можно показать, что  $\delta_2 \leq \delta_1$ .

Построим функцию  $\psi_{\delta_1}(y)$ ,  $\delta_1 = 2\sqrt{\varepsilon z \kappa(\varepsilon)}$ , и найдем решение  $u_{\delta_1}^\varepsilon(z, y)$  уравнения (1') при условии  $u_{\delta_1}^\varepsilon(z, y)|_{z=0} = \psi_{\delta_1}(y)$ . Тогда из (6) и (7), делая замену  $\varphi(z_1, y_1) \rightarrow \varphi(0, \xi) = 2\sqrt{\varepsilon z_1} \eta$ , получим

$$|u^\varepsilon(z_1, y_1) - u_{\delta_1}^\varepsilon(z_1, y_1)| < 2M_1(1+S) \int_{\kappa(\varepsilon)}^{\infty} e^{-\xi^2/2} d\xi = O\left(\frac{1}{\kappa(\varepsilon)} e^{-\kappa^2(\varepsilon)/2}\right), \quad (8)$$

где  $S = (d_1 + d_2 + d_3 + \dots)/2$ ;  $|\psi| < M_1$ ;  $M_1$  — постоянная. Из (8) вытекает справедливость (5), так как всегда можно добиться, чтобы  $\delta \geq \delta_3$ .

Нетрудно видеть, что полученный результат имеет место и в том случае, если в (1) перед  $u_{xx}^\varepsilon$  стоит коэффициент  $\tilde{a}(x, t) \geq \rho > 0$ , удовлетворяющий условию в).

Можно доказать, что поведение при  $\varepsilon \rightarrow 0$  решения краевой задачи уравнения (1) как для конечного отрезка, так и для полупрямой внутри области определения решения аналогично поведению решения задачи Коши, и получить соответствующую асимптотику.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Вишик, Л. А. Люстерник, ДАН, 113, № 4 (1957). <sup>2</sup> M. Gevrey, J. Math. pures et appl., (6), 9, 305 (1913). <sup>3</sup> В. Феллер, Усп. матем. наук, в. 5, 67 (1938).



Ю. СМЕРНОВ

# ПРИМЕР ОДНОМЕРНОГО \* НОРМАЛЬНОГО ПРОСТРАНСТВА, НЕ СОДЕРЖАЩЕГОСЯ НИ В КАКОМ ОДНОМЕРНОМ БИКОМПАКТЕ

(Представлено академиком П. С. Александровым 21 VI 1957)

В. Гуревич доказал, что всякое пространство со счетной базой имеет бикомпактное расширение (со счетной базой) той же размерности  $(1)$ . Этот результат обобщен Воллменом на любые нормальные пространства для размерности  $\dim$ , определенной с помощью покрытий  $(2)$ . Н. Б. Веденисов получил аналогичный результат для большой индуктивной размерности  $\text{Ind}$   $(3)$ . Для малой индуктивной размерности  $\text{ind}$  аналогичное предложение получено Н. Б. Веденисовым лишь для нульмерных пространств  $(4)$ . Приводимый здесь пример показывает, что уже для одномерных нормальных пространств может не быть одномерных бикомпактных расширений.

## § 1. Вспомогательное пространство $S^{**}$ .

А. Пусть  $c$  — мощность континуума,  $\omega(c)$  — наименьшее порядковое число мощности  $c$ . Пусть  $\Gamma$  — упорядоченное множество всевозможных пар  $\alpha x$ , где  $\alpha$  — любое порядковое число, меньшее числа  $\omega(c)$ ;  $x$  — некоторое число полуинтервала  $[0; 1)$ . Порядок в  $\Gamma$  дается следующим образом: считаем  $\alpha x < \alpha' x'$ , если  $\alpha < \alpha'$  или же если  $\alpha = \alpha'$ , но  $x < x'$ . Каждую пару  $\alpha 0$  будем отождествлять с числом  $\alpha$ .

В. Пусть компакт  $\Phi$  состоит из всех точек плоскости  $XOY$  вида  $(x, 0)$ , где  $0 \leq x \leq 1$ , и вида  $(\frac{k}{2^n}, y)$ , где для любого  $n = 0, 1, 2, \dots$  и любого целого  $k$ ,  $0 \leq k \leq 2^n$ , величина  $y$  принимает все значения от  $-\frac{1}{2^n}$  до  $\frac{1}{2^n}$  включительно (см. рис. 1).

С. Искомое пространство  $S$  является подмножеством топологического произведения  $\Gamma \times Y$  множества  $\Gamma$ , взятого в естественной «интервальной» топологии, на отрезок  $Y = [0, 1]$ . Для этого точки  $(x, y)$  плоскости  $XOY$ , у которых  $0 \leq x \leq 1$  и  $0 < y < 1$ , мы занумеруем всеми порядковыми числами  $\alpha$ , меньшими числа  $\omega(c)$ . Точку, занумерованную числом  $\alpha$ , обозначим через  $(x_\alpha, y_\alpha)$ . Далее в каждом квадрате  $Q_\alpha$  произведения  $\Gamma \times Y$ , состоящем из точек вида  $(\alpha x, y)$  и  $(\alpha + 1, y)$ , где  $\alpha$  фиксировано, а  $0 \leq x < 1$  и  $0 \leq y \leq 1$ , мы берем компакт  $\Phi_\alpha$ , состоящий из всех таких точек, что  $(x, y - y_\alpha) \in \Phi$  и в то же время при  $0 < x < 1$  непременно  $\frac{y_\alpha}{2} \leq y \leq \frac{y_\alpha + 1}{2}$ .

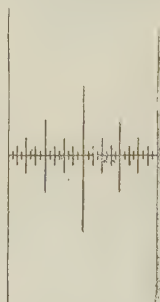


Рис. 1

\* В выражениях «одномерное», «нульмерное» размерность понимается только в смысле малой индуктивной размерности  $\text{ind}$ , причем малой мы называем индуктивную размерность в смысле Урысона (индукция ведется по точкам); индуктивную размерность  $\text{Ind}$  в смысле Чеха (индукция ведется по замкнутым множествам) мы называем большой. Всегда  $\text{ind } R \leq \text{Ind } R$ .

\*\* Оно является видоизменением известного пространства Лунца  $(5)$ .

Сумма всех компактов  $\Phi_\alpha$  есть искомое пространство. Оно состоит из сдвинутых в квадраты  $Q_\alpha$  произведения  $\Gamma \times Y$  компакта  $\Phi_\alpha$  так, что на каждой «горизонтальной прямой»  $\Gamma \times y$ ,  $0 < y < 1$ , имеет континуальное число отрезков, и урезанных так, что они пересекаются «прямыми»  $\Gamma \times 0$  и  $\Gamma \times 1$  лишь в целочисленных точках  $(\alpha, 0)$  и, соответственно,  $(\alpha, 1)$ .

Д. Пространство  $S$  нормально.

Действительно, произведение  $\Gamma \times Y$  нормально (см. (6), стр. 166, лемма), а пространство  $S$  замкнуто в нем, так как содержит все «вертикальные» отрезки  $\alpha \times Y$ ,  $\alpha < \omega(c)$ .

Е. Никакое континуальное подмножество  $A'$  множества  $A = \{(\alpha, 0) \mid \alpha < \omega(c)\}$  не отделимо никаким нульмерным множеством от множества  $B = \{(\alpha, 1) \mid \alpha < \omega(c)\}$ .

Доказательство. Достаточно доказать, что граница  $|U|$  любой канонической \*\* окрестности  $U$  множества  $A'$ , замыкание  $[U]$  которого пересекается  $B$  по множеству мощности  $< c$ , содержит по крайней мере один отрезок. Докажем это. Пусть для каждой точки  $(\alpha, 0) \in A' \subseteq U$  число  $b_\alpha$  есть наибольшее из всех таких чисел  $y$ , что  $\alpha \times [0; y] \subseteq U$ . Тогда  $0 < b_\alpha \leq 1$  и  $(\alpha, b_\alpha) \in |U|$ , причем, так как пересечение  $[U] \cap B$  имеет мощность  $< c$ , то, начиная с некоторого  $\alpha_0$ , все  $b_\alpha < 1$ . Множество  $Y'$  всех чисел  $b_\alpha$ ,  $\alpha \geq \alpha_0$ , или континуально, или не континуально.

В первом случае имеются два числа  $b'$  и  $b''$ ,  $b' < b''$ , являющиеся точками полного накопления множества  $Y'$ . Значит, как множество всех чисел  $\alpha''$ ,  $\alpha'' \geq \alpha_0$ , для которых  $b_{\alpha''} > \frac{b' + b''}{2}$ , так и множество всех чисел

$\alpha'$ ,  $\alpha' \geq \alpha_0$ , для которых  $b_{\alpha'} < \frac{b' + b''}{2}$ , континуальны, а потому континуальны числу  $\omega(c)$ . При этом непременно  $(\alpha', b_{\alpha'}) \in [U]$ , где  $V = S \setminus [U]$ .

Поэтому для каждого  $\alpha$ ,  $\alpha < \omega(c)$ , существуют такое  $\beta$ ,  $\alpha \leq \beta < \omega(c)$ , такое двоично-рациональное число  $x$ ,  $0 \leq x < 1$ ,  $\alpha < \beta x$ , такие рациональные числа  $r'$  и  $r''$ ,  $r' < r''$ , отрезка  $Y$ , что  $\beta x \times [r'; r''] \subseteq V$ . Множество всех рациональных отрезков  $[r'; r'']$  счетно, стало быть, существует континуальное множество чисел  $\alpha$ , которым поставлен в соответствие один и тот же отрезок  $[r'; r'']$ . Значит, имеется такая последовательность чисел  $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < \dots$ , что  $b_{\alpha_i} > \frac{b' + b''}{2}$  и  $\beta_i \alpha_i \times [r'; r''] \subseteq V$ , где  $r' < r'' < \frac{b' + b''}{2}$ . Тогда для предельного числа  $\gamma = \lim \alpha_i$  имеем

$\gamma \times [0; \frac{b' + b''}{2}] \subseteq [U]$  и  $\gamma \times [r'; r''] \subseteq [V]$ . Поэтому отрезок  $\gamma \times [r'; r'']$  содержится в границе  $|U|$ , что и требовалось доказать.

Во втором случае, когда множество  $Y'$  не континуально, найдется такое число  $\alpha_1$ ,  $\alpha_0 \leq \alpha_1 < \omega(c)$ , что  $b_\alpha = b$  при всех  $\alpha \geq \alpha_1$ . Аналогично предыдущему можно показать, что  $(\alpha x, y) \in U$  как только  $\alpha_1 \leq \alpha x < \omega(c)$  и  $0 \leq y < b$ . По построению множество всех таких чисел  $\alpha$ , что  $y_\alpha = b$ , значит,  $[\alpha; \alpha + 1] \times b \subseteq S$ , континуально. Значит, все эти отрезки  $[\alpha; \alpha + 1] \times b$  содержатся в  $[U]$ . Если  $[\alpha; \alpha + 1] \times b \subseteq |U|$  хоть для одного числа  $\alpha < \omega(c)$ , то все доказано. В противном случае, по построению компакта  $\Phi_\alpha$ , для каждого такого числа  $\alpha$ , что  $y_\alpha = b$ , имеются такие рациональные числа  $x$  и  $r$  отрезка  $[0; 1]$ , что  $r > b$  и  $\alpha x \times [b; r] \subseteq U$ . Но тогда снова найдется континуальное множество таких чисел  $\alpha$ , для которых снова совпадают между собой. Значит, аналогично предыдущему, можно выбрать такие рациональные числа  $r'$  и  $r''$  отрезка  $[b; r]$  и такую последовательность  $\alpha_1 x_1 < \alpha_2 x_2 < \alpha_3 x_3 < \dots$ , что  $\alpha_i x_i \times [b; r] \subseteq U$ , но  $\beta_i y_i \times [r'; r''] \subseteq V$ .

\* Множества  $A$  и  $B$  пространства  $R$  по определению отделимы множеством  $C$ , если разность  $R \setminus C$  является суммой таких открытых множеств  $H$  и  $G$ , что  $A \subseteq H$  и  $B \subseteq G$ .

† \*\* Т. е. такой окрестности  $U$ , что  $S \setminus U = [S \setminus U]$ .



где  $b < r' < r'' < r$ . Отсюда для предельного числа  $\gamma = \lim \alpha_i$  получим, что  $\gamma \times [r'; r''] \subseteq [U] \cap [V] = |U|$ , что и требовалось доказать.

§ 2. Основное пространство  $\Sigma$ .

Г. Сжав линейно посредством отображения  $f_n(y) = \frac{y}{n} - \frac{y}{n+1} + \frac{1}{n+1}$  отрезок  $Y = [0; 1]$  в отрезок  $\left[\frac{1}{n+1}; \frac{1}{n}\right]$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , мы получим «сжатие вдоль оси  $OY$ » произведения  $\Gamma \times Y$ , которое перейдет при этом в произведение  $\Gamma \times \left[\frac{1}{n+1}; \frac{1}{n}\right]$ . При этом пространство  $S$  отобразится гомеоморфно в замкнутые множества  $S_n$ ,  $S_n \subseteq \Gamma \times \left[\frac{1}{n+1}; \frac{1}{n}\right] \subseteq \Gamma \times Y$ , склеенные попарно «основаниями»  $A_n = \left\{\left(\alpha; \frac{1}{n+1}\right)\right\}$  и  $B_{n+1} = \left\{\left(\alpha; \frac{1}{n+1}\right)\right\}$ . Дополнив множество  $\dot{\Sigma} = \bigcup_n S_n$  одной замкнутой точкой  $\xi$  с окрестностями  $U_n \xi = \xi \cup (\dot{\Sigma} \setminus \bigcup_{i \leq n} S_i)$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , получим искомое пространство  $\Sigma$ .

Г. Пространство  $\Sigma$  нормально.

Действительно, множество  $\dot{\Sigma}$ , имея тип  $F_\sigma$  в нормальном пространстве  $\Gamma \times Y$ , нормально. Значит, нормально и пространство  $\Sigma = \dot{\Sigma} \cup \xi$ , так как  $[U_{n+1} \xi] \subseteq U_n \xi$ ,  $n = 1, 2, \dots$ .

Н. Пространство  $\Sigma$  одномерно:  $\text{ind } \Sigma = 1$ .

Доказательство. Так как пространство  $\Sigma$  содержит интервал  $0 \times (0; 1)$ , то  $\text{ind } \Sigma \geq 1$ . Чтобы доказать обратное неравенство, докажем неравенство  $\text{ind}_x \Sigma \leq 1$  для любого  $x \in \Sigma$ .

1°. Так как  $|U_n \xi| = A_n$  и  $\text{ind } A_n = 0$  для любого  $n$ , то  $\text{ind}_\xi \Sigma \leq 1$ .

2°. Пусть точка  $x$ ,  $x \neq \xi$ , имеет вид  $(\alpha, y)$ , где  $\alpha$  — предельное число. Тогда, так как мощность порядкового типа  $\alpha + 1$  меньше мощности континуума, существуют числа  $y' \in (y - \varepsilon; y)$  и  $y'' \in (y; y + \varepsilon)$ , не совпадающие ни с одним из чисел  $f_n(y_\lambda)$ ,  $\lambda < \alpha$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , какое бы  $\varepsilon$ ,  $0 < \varepsilon < y$ , мы ни взяли. Значит, существует «сколь угодно малая» окрестность  $(\beta t; \alpha t) \times (y'; y'')$  точки  $(\alpha, y)$  в произведении  $\Gamma \times Y$ , где  $\beta < \alpha$ , а  $t$  — двоично-иррациональное число. Поэтому граница этой окрестности пересекается с  $\Sigma$  по нульмерному множеству. Значит,  $\text{ind}_x \Sigma \leq 1$ .

3°. Для каждой из оставшихся точек  $x'$  пространства  $\Sigma$ ,  $x' \neq \xi$ , в произведении  $\Gamma \times Y$  имеется окрестность вида  $(\alpha, \alpha + 2) \times (0; 1)$ , гомеоморфная неполному квадрату. Пересечение  $\Sigma \cap ([\alpha; \alpha + 2) \times (0; 1))$  одномерно, так как является суммой счетного числа компактов вида  $\Phi_\lambda$ . Значит, и  $\text{ind}_{x'} \Sigma \leq 1$ . Итак,  $\text{ind } \Sigma = 1$ , что и требовалось доказать.

Ж. Пространство  $\Sigma$  не содержится ни в каком одномерном бикомпакте.

Доказательство. Допустим, что существует бикомпакт  $\tilde{\Sigma}$  такой, что  $\Sigma \subseteq \tilde{\Sigma}$  и  $\text{ind } \tilde{\Sigma} = 1$ . Тогда, по теореме XV<sub>1</sub> Вedenисова (4), также  $\text{Ind } \tilde{\Sigma} = 1$ . Значит, для любой точки  $x$  бикомпакта  $\tilde{\Sigma}$  и любой ее окрестности  $\tilde{U}x$  найдутся такие окрестности  $\tilde{O}_n x$ , что  $[\tilde{O}_n x] \subseteq \tilde{O}_{n+1} x \subseteq \tilde{U}x$  и  $\text{ind } |\tilde{O}_n x| \leq 0$ , где  $n = 1, 2, \dots$ . Но тогда и в пространстве  $\Sigma$  нашлись бы такие окрестности  $O_n \xi$  точки  $\xi$ , что  $[O_n \xi] \subseteq O_{n+1} \xi \subseteq U_1 \xi$  и  $\text{ind } |O_n \xi| = 0$ . Приведем это утверждение к противоречию.

Выберем такое число  $N$ , что  $[U_N \xi] \subseteq O_1 \xi$ . Тогда  $A_N = \left\{\left(\alpha, \frac{1}{n+1}\right)\right\} = |U_N \xi| \subseteq O_1 \xi$ . Так как, в силу п. Е, никакое континуальное подмножество множества  $A_{N-1}$  не отделимо от множества  $A_N$  никаким нульмерным множеством, то пересечение  $[O_1 \xi] \cap A_{N-1}$  континуально, ибо в противном случае континуальное множество  $A'_{N-1} = A_{N-1} \setminus [O_1 \xi]$  было бы отделимо от  $A_N$  нульмерным множеством — границей окрестности  $O_1 \xi$ . Следовательно, снова в силу п. Е, множество  $[O_1 \xi] \cap A_{N-1}$  не отделимо от  $A_{N-2}$  никаким

нульмерным множеством. Однако  $[O_1^{\xi}] \cap A_{N-1} \subseteq O_2^{\xi}$  и  $\text{ind} |O_2^{\xi}| = 0$ . Значит, и пересечение  $[O_2^{\xi}] \cap A_{N-2}$  континуально и потому не отделимо  $A_{N-3}$  нульмерным множеством. Продолжая этот процесс, приходим к тому что  $[O_{N-1}^{\xi}] \cap A_1 \neq \Lambda$ , а это противоречит условию  $[O_{N-1}^{\xi}] \subseteq U_1^{\xi}$ , так как  $|U_1^{\xi}| = A_1$ , что и требовалось доказать.

Поступило  
15 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Hurewicz, Monatsh. f. Math. u. Phys., **37**, 199 (1930). <sup>2</sup> H. Wallmeier, Ann Math., **39**, 112 (1938). <sup>3</sup> Н. Б. Веденисов, Изв. АН СССР, сер. матем., **5**, 2 (1941). <sup>4</sup> Н. Б. Веденисов, Уч. зап. МГУ, матем., **30**, 132 (1939). <sup>5</sup> А. Лунин, ДАН, **66**, № 5, 801 (1949). <sup>6</sup> Ю. Смирнов, Матем. сборн., **29**, № 1, 157 (1951).



К. М. ФИШМАН и Ю. Н. ВАЛИЦКИЙ

О ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ ФРЕДГОЛЬМА К НЕКОТОРЫМ  
ЛИНЕЙНЫМ ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ПРОСТРАНСТВАМ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 21 VI 1957)

1. Пусть  $\mathcal{B}_r$  — вещественное или комплексное пространство Банаха, зависящее от параметра  $r$  ( $\alpha < r \leq \beta$ ). Обозначим  $\| \cdot \|_r$  норму  $\mathcal{B}_r$ . Об этих пространствах будем предполагать следующее: 1)  $\mathcal{B}_r$  является всюду плотным линейалом в  $\mathcal{B}_{r'}$  ( $r' < r$ ) по норме  $\mathcal{B}_{r'}$ ; 2) для любого  $f \in \mathcal{B}_r$  выполняется  $\|f\|_{r'} \leq \|f\|_r$  ( $\alpha < r' < r \leq \beta$ ).

Рассмотрим множества  $\mathcal{M}_r = \prod_{r' < r} \mathcal{B}_{r'}$  ( $\alpha < r \leq \beta$ ). В силу условия 1)  $\mathcal{M}_r$  всюду плотно в  $\mathcal{B}_{r'}$  ( $r' < r$ ). Множество  $\mathcal{M}_r$  станет линейным пространством, если сложение и умножение на числа определить в нем так же, как в любом  $\mathcal{B}_{r'}$  ( $r' < r$ ). Определим в  $\mathcal{M}_r$  сходимость следующим образом: будем говорить, что  $f_n \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$  в  $\mathcal{M}_r$ , если при всех  $r' < r$   $\|f_n\|_{r'} \rightarrow 0$  ( $n \rightarrow \infty$ ). Тем самым  $\mathcal{M}_r$  становится полным линейным топологическим пространством<sup>(1)</sup>. Очевидно, при любых  $r$  и  $r''$ ,  $r < r''$ ,  $\mathcal{B}_r$  образует линейал в  $\mathcal{M}_r$  и  $\mathcal{M}_{r''} \subset \mathcal{M}_r$ , причем топология в  $\mathcal{M}_{r''}$  сильнее топологии в  $\mathcal{M}_r$ .

Пусть  $\mathcal{B}_r^*$  есть пространство, сопряженное к  $\mathcal{B}_r$ . Если  $F \in \mathcal{B}_r^*$ , при некотором  $r' < r$ , то, в силу 2),  $F$  является линейным функционалом и на  $\mathcal{B}_r$ , т. е.  $\mathcal{B}_r^* \subset \mathcal{B}_{r'}^*$  ( $r' < r$ ) и является там линейным подмножеством. Введем линейное пространство  $\mathcal{M}_r^* = \sum_{r' < r} \mathcal{B}_{r'}^*$ , определив в нем такие же

линейные действия, как и в  $\mathcal{B}_{r'}$ , и назовем его пространством, сопряженным к  $\mathcal{M}_r$ . Каждый функционал  $F \in \mathcal{M}_r^*$  есть линейный функционал на  $\mathcal{M}_r$ . С другой стороны, учитывая, что та же топология в  $\mathcal{M}_r$  может быть получена при помощи счетной системы норм  $\| \cdot \|_{r'_n}$  ( $r > r'_n \rightarrow r$ )<sup>(2)</sup>, можно утверждать и обратное, т. е. что любой линейный (непрерывный) функционал на  $\mathcal{M}_r$  принадлежит  $\mathcal{M}_r^*$ . Очевидно, при  $r < r''$   $\mathcal{M}_r^* \subset \mathcal{M}_{r''}^*$  и  $\mathcal{M}_r^* \subset \mathcal{B}_r^*$ ; при этом линейные действия в  $\mathcal{M}_r^*$  те же, что и в  $\mathcal{M}_{r''}^*$ , и в  $\mathcal{B}_r^*$ .

$\mathcal{M}_r^*$  становится линейным топологическим пространством, если ввести понятие сходимости каким-либо из двух способов: а)  $F_n$  сходится (слабо) к нулю ( $F_n \xrightarrow{\text{сл}} 0$ ), если  $F_n(f) \rightarrow 0$  при любом  $f \in \mathcal{M}_r$ ; б)  $F_n$  сходится (сильно) к нулю ( $F_n \Rightarrow 0$ ), если  $F_n(f) \rightarrow 0$  равномерно на любом ограниченном множестве  $M \subset \mathcal{M}_r$  (множество называется ограниченным, если существуют постоянные  $K_{r'} < \infty$  ( $r' < r$ ) такие, что  $\|f\|_{r'} \leq K_{r'}$  для всех  $f \in M$ ).

2. Пусть  $A$  — линейный оператор, отображающий  $\mathcal{B}_r$  в  $\mathcal{B}_r$  ( $\alpha < r \leq \beta$ ), причем его действие не зависит от  $r$ . Оператор  $A$  индуцирует в каждом  $\mathcal{M}_r$  некоторый линейный непрерывный оператор, действие которого также не зависит от  $r$ . Обозначим через  $A^*$  оператор, сопряженный к  $A$ , действующий в  $\mathcal{B}_r^*$ . Его действие также не зависит от  $r$ . Это позволяет рассмотреть оператор  $A^*$  на пространствах  $\mathcal{M}_r^* = \sum_{r' < r} \mathcal{B}_{r'}^*$ . Дистрибутивность

этого оператора и независимость его действия от  $r$  очевидны. Оператор  $A$  непрерывен по обоим топологиям в  $\mathfrak{U}_r^*$ .

3. Пусть теперь к оператору  $A$  в каждом пространстве  $\mathcal{B}_r$  применим теория Фредгольма<sup>(2)</sup>. Покажем, что в этом случае и в пространствах  $\mathfrak{U}_r$  ( $\alpha < r \leq \beta$ ) выполняются все теоремы Фредгольма.

**Теорема 1.** Число линейно независимых решений уравнений  $Af = 0$  и  $A^*F = 0$ , соответственно, в  $\mathfrak{U}_r$  и в  $\mathfrak{U}_r^*$  конечно и одинаково для обоих уравнений.

**Доказательство.** Пусть уравнение  $Af = 0$  имеет  $k$  ( $k \leq \infty$ ) линейно независимых (л. н.) решений в  $\mathfrak{U}_r$ . Тогда в  $\mathcal{B}_{r'}$  ( $r' < r$ ) уравнение  $Af = 0$  имеет  $k_1(r') \geq k$ ,  $k_1(r') < \infty$ , л. н. решений, поэтому и  $k < \infty$ . Уравнение  $A^*F = 0$  в  $\mathcal{B}_{r'}$  имеет также  $k_1(r')$  л. н. решений; поэтому в  $\mathfrak{U}_r^*$  оно имеет  $k_2 \geq k_1(r')$  л. н. решений. Так как  $\mathfrak{U}_r^* \subset \mathcal{B}_{r'}$ , то уравнение  $A^*F = 0$  в  $\mathcal{B}_{r'}$  имеет  $k_3 \geq k_2$  л. н. решений,  $k_3 < \infty$ , и поэтому  $k_2 < \infty$ . Тогда уравнение  $Af = 0$  в  $\mathcal{B}_r$  имеет тоже  $k_3$  л. н. решений, причем  $k_3 \leq k_1$  в силу включения  $\mathcal{B}_r \subset \mathfrak{U}_r$ . В итоге,  $k_2 = k$  ( $= k_1(r')$  при  $r' < r$ , что указывает на независимость  $k$  и  $k_2$  от  $r$ ).

**Теорема 2.** Для того чтобы уравнение  $Af = g$  [ $A^*F = G$ ] имело решение в  $\mathfrak{U}_r$  ( $\mathfrak{U}_r^*$ ), необходимо и достаточно, чтобы для всякого  $\Phi \in \mathfrak{U}_r$  ( $\varphi \in \mathfrak{U}_r$ ), удовлетворяющего уравнению  $A^*\Phi = 0$  ( $A\varphi = 0$ ), имело место равенство  $\Phi(g) = 0$  ( $G(\varphi) = 0$ ).

**Необходимость.** Пусть  $Af = g$  разрешимо в  $\mathfrak{U}_r$  и, тем самым, в любом  $\mathcal{B}_{r'}$  ( $r' < r$ ). Если  $\Phi$  — произвольное решение уравнения  $A^*\Phi = 0$ ,  $\Phi \in \mathfrak{U}_r^*$ , то  $\Phi \in \mathcal{B}_{r-\varepsilon}^*$  ( $\varepsilon \leq \varepsilon_0$ ). В силу нормальной разрешимости оператора  $A$  в  $\mathcal{B}_{r-\varepsilon}$ , получим  $\Phi(g) = 0$ .

Пусть теперь разрешимо в  $\mathfrak{U}_r^*$  уравнение  $A^*F = G$  и пусть  $\varphi \in \mathfrak{U}_r$  — произвольное решение уравнения  $A\varphi = 0$ . Тогда при некотором  $\varepsilon > 0$   $F$  и  $G \in \mathcal{B}_{r-\varepsilon}^*$ ,  $\varphi \in \mathcal{B}_{r-\varepsilon}$  и, в силу нормальной разрешимости оператора  $A$  в  $\mathcal{B}_{r-\varepsilon}$ ,  $G(\varphi) = 0$ .

**Достаточность.** Пусть  $\{\Phi_k\}_1^m$  ( $m < \infty$  и не зависит от  $r$ , в силу теоремы 1) — максимальная л. н. система решений уравнения  $A^*\Phi = 0$  в  $\mathfrak{U}_r^*$  и  $\Phi_k(g) = 0$  ( $k = 1, \dots, m$ ),  $g \in \mathfrak{U}_r$ . При всех  $\delta$ ,  $\delta \leq \delta_0$ ,  $\Phi_k \in \mathcal{B}_{r-\delta}^*$ ,  $g \in \mathcal{B}_{r-\delta}$ . Система  $\{\Phi_k\}_1^m$  есть полная л. н. система решений уравнения  $A^*\Phi = 0$  в  $\mathcal{B}_{r-\delta}^*$ . Таким образом, уравнение  $Af = g$  разрешимо в любом  $\mathcal{B}_{r-\delta}$  ( $\delta \leq \delta_0$ ). Тогда, учитывая независимость размерности  $m$  ( $< \infty$ ) нулевого подпространства оператора  $A$  от  $r$ , получим его разрешимость в  $\mathfrak{U}_r$ .

Пусть функционал  $G \in \mathfrak{U}_r^*$  удовлетворяет условиям  $G(\varphi_k) = 0$  ( $k = 1, 2, \dots, m$ ), где  $\{\varphi_k\}_1^m$  — полная л. н. система решений уравнения  $A\varphi = 0$  в  $\mathfrak{U}_r$ . Тогда при  $\delta \leq \delta_0$   $G \in \mathcal{B}_{r-\delta}^*$ ,  $\varphi_k \in \mathcal{B}_{r-\delta}$ . Уравнение  $A\varphi = 0$  имеет в любом  $\mathcal{B}_{r-\delta}$  в точности  $m$  л. н. решений; следовательно, уравнение  $A^*F = G$  разрешимо в  $\mathcal{B}_{r-\delta}^*$  и, тем самым, в  $\mathfrak{U}_r^*$ .

**Теорема 3.** Для того чтобы уравнение  $Af = g$  ( $A^*F = G$ ) имело в  $\mathfrak{U}_r$  (в  $\mathfrak{U}_r^*$ ) решение для любого  $g$  (для любого  $G$ ), необходимо и достаточно, чтобы однородное уравнение  $A\varphi = 0$  ( $A^*\Phi = 0$ ) имело только тривиальное решение. При выполнении этих условий обратный оператор  $A^{-1}$  непрерывен в  $\mathfrak{U}_r$  (оператор  $(A^*)^{-1}$  слабо и сильно непрерывен в  $\mathfrak{U}_r^*$ ).

Первое утверждение следует непосредственно из теорем 1 и 2, если учесть, что равенство  $G(\varphi) = 0$  ( $\varphi \in \mathfrak{U}_r$ ) для любого  $G \in \mathfrak{U}_r^*$  влечет за собой  $\varphi = 0$ .

Докажем непрерывность операторов  $A^{-1}$  и  $(A^*)^{-1}$  при условии их существования.



Область значений  $R(A)$  оператора  $A$  в любом  $\mathcal{B}_{r'}$  ( $r' < r$ ) содержит  $\mathfrak{U}_r$  и потому всюду плотна в  $\mathcal{B}_{r'}$ ; в силу нормальной разрешимости оператора  $A$  в  $\mathcal{B}_{r'}$   $R(A)$  замкнуто <sup>(1)</sup> и, следовательно,  $R(A) = \mathcal{B}_{r'}$ . Стало быть,  $A^{-1}$  непрерывен в каждом  $\mathcal{B}_{r'}$  ( $r' < r$ ); так как при этом он отображает  $\mathfrak{U}_r$  на  $\mathfrak{U}_r$ , то он непрерывен и по топологии  $\mathfrak{U}_r$ .

Допустим, что  $(A^*)^{-1}$  не является слабо непрерывным оператором в  $\mathfrak{U}_r^*$ . Тогда существует последовательность  $\{F_n\} \subset \mathfrak{U}_r^*$  такая, что  $A^*F_n \xrightarrow{\text{сл}} 0$ , но  $F_n$  не стремится слабо к нулю, т. е. при некотором  $f \in \mathfrak{U}_r$   $F_n(f)$  не стремится к нулю. Так как  $A$  обратим в любом  $\mathcal{B}_{r'}$   $r' < r$ , то  $A^{-1}f \in \mathfrak{U}_r$  и, в силу предположения,  $A^*F(A^{-1}f) \rightarrow 0$ , т. е.  $F_n(f) \rightarrow 0$ , что противоречит нашему допущению. Слабая непрерывность  $(A^*)^{-1}$  доказана. Аналогичными рассуждениями доказывается сильная непрерывность  $(A^*)^{-1}$ .

Рассмотрим оператор  $A_\lambda = E - \lambda B$ , где  $B$  — линейный оператор на любом пространстве  $\mathcal{B}_r$ , действие которого не зависит от  $r$ ,  $\alpha < r \leq \beta$ . Пусть  $\mathcal{S}$  — область комплексной плоскости ( $\lambda$ ), в которой  $A_\lambda$  разложим на сумму конечномерного и обратимого операторов в любом  $\mathcal{B}_r$ , и, кроме того, существует точка  $\lambda_0 \in \mathcal{S}$ , в которой оператор  $A_\lambda$  обратим в  $\mathcal{B}_r$ . Тогда имеет место следующая теорема:

**Теорема 4.** Число значений  $\lambda$ , принадлежащих  $\mathcal{S}$ , в которых оператор  $A_\lambda$  необратим в  $\mathfrak{U}_r$ , конечно в любой замкнутой части  $\mathcal{S}$ ; эти значения — одни и те же для всех  $r$ ,  $\alpha < r \leq \beta$ .

**Доказательство.** Пусть  $\lambda$  — точка необратимости для  $A_\lambda$ ; согласно теореме 3, существует  $f \in \mathfrak{U}_r$  такое, что  $A_\lambda f = 0$ ; так как  $f \in \mathcal{B}_{r'}$ ,  $r' < r$ , то  $\lambda$  есть особая точка оператора  $A_\lambda$  в  $\mathcal{B}_{r'}$ . Множество всех таких значений  $\lambda$  для оператора  $A_\lambda$  в  $\mathcal{B}_{r'}$  дискретно в любой связной компоненте множества  $M_A$  <sup>(2)</sup> и, тем более, в  $\mathcal{S} \subset M_A$ .

Если  $\lambda$  есть точка необратимости  $A_\lambda$  в  $\mathfrak{U}_r$ , то это же верно и в пространствах  $\mathfrak{U}_{r'}$ ,  $\alpha < r' \leq \beta$ .

**Пример.** Пусть  $E_r(z) = \sum_0^\infty \alpha_n^{-1}(r) z^n$  ( $0 < \alpha_n < \infty$ ;  $\alpha < r \leq \beta$ ) — аналитическая функция в круге  $C_{r,p}$  ( $|z| < r^p$ ); пусть  $\mathcal{B}_r$  — банахово пространство  $Z_{E_n}^p$ , т. е. совокупность всех функций  $f(z) = \sum_n a_n z^n$ , для кото-

рых  $\|f\|_r = \left( \sum_n |a_n|^p \alpha_n(r) \right)^{1/p} < \infty$ , где  $p \geq 1$ . Пусть  $\alpha_n(r)$  монотонно

растут с ростом  $r$ . Очевидно, пространства  $\mathcal{B}_r$  удовлетворяют условиям 1), 2) п. 1. Каждому функционалу  $F \in \mathcal{B}_r^*$  соответствует функция

$\sum_{n=0}^\infty \frac{b_n}{r^{n+1}}$ , где  $\sum_0^\infty |b_n|^q \alpha_n^{1-q}(r)$  (для  $p > 1$ ) или  $\sup_n |b_n| \alpha_n^{-1}(r) < \infty$  (для  $p = 1$ ).

(здесь  $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$ ). При этом  $F\left(\sum_n a_n z^n\right) = \sum_n a_n b_n$ . Пространство  $\mathfrak{U}_r$

в нашем случае есть пространство всех аналитических функций в круге  $C_r$ , а топология совпадает с обычно принятой для этих пространств.

Пространство  $\mathfrak{U}_r^*$  изоморфно пространству всех функций, аналитических в области  $|z| \geq r$  <sup>(4)</sup>.

Рассмотрим оператор  $B$ , действующий в любом  $\mathcal{B}_r$  и заданный матрицей  $[\gamma_{mn}]_{m,n=0}^\infty$ , на которую мы наложим следующее требование:  $\gamma_{mn} = \gamma'_{mn}(r) + \gamma''_{mn}(r)$  ( $\alpha < r \leq \beta$ ), где:

1) для любой конечной последовательности комплексных чисел  $M_1, M_2, \dots, M_k$  имеет место неравенство

$$\sum_{n=0}^\infty \left| \sum_{m=0}^k \gamma''_{mn} M_m \right|^p \alpha_n(r) \leq [\theta(r)]^p \sum_{n=0}^k |M_n|^p \alpha_n(r), \quad \theta(r) < 1, \quad \alpha < r \leq \beta;$$

2) существуют две матрицы  $[c_n^{(i)}(r)]_{\substack{n=0, 1, \dots \\ i=1, 2, \dots, s < \infty}}$  и  $[d_n^{(i)}(r)]_{\substack{n=0, 1, \dots \\ i=1, 2, \dots, s < \infty}}$

$$\sum_{n=0}^{\infty} |c_n^{(i)}(r)|^p \alpha_n(r) < \infty \quad (i = 1, 2, \dots, s),$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} |d_n^{(i)}|^q \alpha_n^{1-q}(r) < \infty \quad (i = 1, 2, \dots, s), \text{ если } p > 1$$

(в случае  $p = 1$  последнее условие надо заменить на следующее  $\sup |d_n^{(i)}(r)| \alpha_n^{-1}(r) < \infty$ ),  $\alpha < r \leq \beta$ , так что имеет место соотношение

$$\gamma'_{mn} = \sum_{i=1}^s d_n^{(i)}(r) c_n^{(i)}(r).$$

Определим действие оператора  $B$  в  $\mathcal{B}_r$  следующим образом:  $B\left(\sum_n a_n z^n\right) = \sum_n \left(\sum_m \gamma_{nm} a_m\right) z^n$ . Оператор  $B$  есть интегральный оператор с ядром  $\sum_{m, n=0}^{\infty} \frac{\gamma_{nm} z^m}{\zeta^{n+1}}$ . Оператору  $B^*$  соответствует матрица  $[\gamma_{nm}]$ , транспонированная к  $[\gamma_{mn}]$ .

В силу наших предположений, оператор  $B$  разлагается на сумму операторов  $B' + B''$ , которым отвечают матрицы  $[\gamma'_{mn}]$  и  $[\gamma''_{mn}]$ ,  $\|B''\| < 1$ , а  $B'$  — конечномерный оператор. Поэтому оператор  $A = E - B = (E - B'') - B'$  — сумма обратимого и конечномерного операторов. В силу теорем 1—3 для оператора  $A$ , действующего в аналитических пространствах  $\mathcal{U}_r$ , имеет место теория Фредгольма.

Если отбросить условие  $\theta(r) < 1$  и рассмотреть вместо  $A$  оператор  $A_\lambda = E - \lambda B = (E - \lambda B'') - \lambda B'$ , учитывая, что при  $|\lambda| < \left[\sup_{\alpha < r \leq \beta} \theta(r)\right]^{-1}$  выполняются условия теоремы 4, то к указанной области применимо утверждение этой теоремы.

Поставленные здесь условия для  $A_\lambda$  выполнены, в частности, если предположить  $p = 1$ ,  $\alpha_n(r) = r^n$  и  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sum_{m=0}^{\infty} \gamma_{nm} r^{m-n} \leq \theta(r)$ . В этом случае теория Фредгольма для оператора  $A_\lambda$  в аналитических пространствах  $\mathcal{U}_r$  построена М. А. Евграфовым иным путем<sup>(3)</sup>.

Нетрудно найти и другие примеры, укладывающиеся в предложенную схему.

Черновицкий государственный университет

Поступило  
20 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. М. Гельфанд, Усп. матем. наук, **11**, в. 6 (1956). <sup>2</sup> С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., **7**, № 3 (1943). <sup>3</sup> М. А. Евграфов, Тр. Моск. матем. общ., **5** (1956). <sup>4</sup> А. И. Маркушевич, Матем. сборн., **17** (59), 2 (1945).



В. П. КОРОБЕЙНИКОВ

# ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ЗАДАЧИ О ВЗРЫВЕ В ГАЗЕ ПРИ ПЕРЕМЕННОЙ НАЧАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 22 VI 1957)

Пусть в начальный момент времени  $t = 0$  в покоящемся газе в точке вдоль прямой или вдоль плоскости мгновенно выделилась конечная энергия  $E$ , т. е. произошел взрыв. В случае цилиндрического заряда энергия  $E$  рассчитана на единицу длины, в случае плоского заряда — на единицу площади <sup>(1)</sup>. По газу распространяется сферическая, цилиндрическая или плоская взрывная ударная волна. За ударной волной происходит неустановившееся одномерное движение газа со сферической, цилиндрической или плоской симметрией.

Начальное давление  $p_1$  постоянно, начальная плотность газа переменна и меняется с изменением расстояния от центра взрыва по закону

$$\rho_1(r) = \frac{a(\gamma - 1)^2}{\gamma \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{\beta-1} \left(\frac{r}{r^0}\right)^\omega \left[\left(\frac{r}{r^0}\right)^\nu + \frac{\nu(\gamma^2 - 1)}{2\sigma_\gamma \gamma}\right]^\beta}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — отношение удельных теплоемкостей;  $a$  — положительная произвольная постоянная;  $\omega = \frac{\nu(3 - \gamma) + 2\gamma - 2}{\gamma + 1}$ ;  $\beta = \frac{3\nu\gamma + 4 - \nu}{\nu(\gamma + 1)}$ ;  $r^0 = \left(\frac{E}{p_1}\right)^{1/\nu}$  — динамическая длина;  $\nu = 3, 2, 1$ , соответственно случаю сферической, цилиндрической или плоской волны;  $\sigma_3 = 4\pi$ ;  $\sigma_2 = 2\pi$ ;  $\sigma_1 = 2$ . Из (1) видно, что  $\rho_1$  параметрически зависит от величины  $\gamma$  и динамической длины  $r^0$ .

Одномерные адиабатические движения газа за волной описываются системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} &= 0; \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial r} + \rho \left( \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{v(\nu - 1)}{r} \right) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p}{\rho^\gamma} \right) + v \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{p}{\rho^\gamma} \right) &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $v$  — скорость;  $p$  — давление;  $\rho$  — плотность. Требуется определить зависимость скорости, давления и плотности газа от линейной координаты  $r$  и времени  $t$ , а также зависимость радиуса ударной волны  $r_2$  от времени.

Задача сводится к нахождению решения системы (2) с указанными выше начальными условиями, а также при граничном условии в центре симметрии  $v(0, t) = 0$  и условиями на фронте взрывной волны, которые могут быть записаны в виде <sup>(1)</sup>

$$\begin{aligned} v_2 &= \frac{2c}{\gamma + 1} (1 - q), \quad p_2 = \frac{p_1}{\gamma + 1} \frac{2\gamma - (\gamma - 1)q}{q}, \\ \rho_2 &= \frac{\rho_1(\gamma + 1)}{\gamma - 1 + 2q}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $c = dr_2/dt$  — скорость ударной волны;  $q = \gamma p_1 / \rho_1 c^2$ . Непосредственной проверкой можно убедиться, что решение поставленной задачи дается формулами

$$v = \frac{r}{kt}, \quad k = \frac{v(\gamma - 1) + 2}{2}; \quad (4)$$

$$p = \frac{p_1 [kt]^{-\gamma v/k}}{\gamma + 1} \left\{ \frac{4\gamma}{b(\gamma + 1)} [f(x)]^{-(\gamma-1)/2} - (\gamma - 1) [f(x)]^{-\gamma} \right\}; \quad (5)$$

$$\rho = \frac{2p_1 [kt]^{-(v-1)/k}}{rv(\gamma^2 - 1)} \frac{d}{dx} \left\{ \frac{4\gamma}{b(\gamma + 1)} [f(x)]^{-(\gamma-1)/2} - (\gamma - 1) [f(x)]^{-\gamma} \right\}; \quad (6)$$

$$\left( \frac{r_2}{r_0} \right)^v = \frac{(\gamma^2 - 1)}{2\gamma\sigma_v \left\{ \frac{2}{(\gamma + 1)b} [kt]^{-v(\gamma+1)/2k} - 1 \right\}}, \quad (7)$$

где  $x = r [kt]^{-1/k}$ ;  $b = \left[ \frac{v^2 p_1}{(\sigma_v r_0)^2 a} \right]^{1/(\beta-1)}$ ;  $f(x) \geq 0$  — функция, не принимающая отрицательных значений. Зависимость  $f(x)$  определяется из уравнения

$$\left( \frac{x}{r_0} \right)^v + \frac{(\gamma^2 - 1)}{2\sigma_v \gamma} f - \frac{2}{(\gamma + 1)b} \left( \frac{x}{r_0} \right)^v f' = 0. \quad (8)$$

Изменение давления непосредственно за фронтом ударной волны дается формулой

$$p_2 = p_1 \left[ 1 + \frac{v(\gamma - 1)}{\sigma_v} \left( \frac{r_0}{r^2} \right)^v \right].$$

Указанное решение было получено из точного решения Л. И. Седова<sup>(2)</sup>. Способ построения разрывных решений для этого точного решения был разработан автором настоящей заметки совместно с Е. В. Рязановым.

Из найденного нами решения в частном случае при  $p_1 = 0$ ,  $b = 0$  получаем известное решение<sup>(1)</sup> автомодельной задачи о точечном взрыве, когда начальная плотность распределена по закону  $\rho_1 = Ar^{-\omega}$ , где  $A$  — некоторая постоянная.

Автор выражает искреннюю благодарность Л. И. Седову за постановку задачи и советы.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
18 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1957. <sup>2</sup> Л. И. Седов, ДАН, 90, № 5 (1953).



ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

К. Ф. ЧЕРНЫХ

О СОПРЯЖЕННЫХ ЗАДАЧАХ ТЕОРИИ ТОНКИХ ОБОЛОЧЕК

(Представлено академиком В. И. Смирновым 23 V 1957)

В последнее время, в связи с появлением работы Хилла <sup>(1)</sup>, усилился интерес к идее Г. В. Колосова <sup>(2)</sup> о сопряженных задачах плоской теории упругости. В настоящей заметке показывается, что свойство сопряженности можно использовать и в теории тонких оболочек.

1. Предположим, ради краткости изложения, что срединная поверхность оболочки ограничена замкнутой линией кривизны  $\alpha_1 = \text{const}$  (мы придерживаемся обозначений, принятых в <sup>(3)</sup>). Кроме того, считаем задачу однородной, а коэффициент Пуассона  $\mu$  равным нулю. Тогда обобщенный закон Гука и соотношения, вводящие функции напряжения  $u, v, w$  (функции Лурье — Гольденвейзера), имеют вид

$$T_1 = Eh\varepsilon_1(u, v, w), \quad T_2 = Eh\varepsilon_2, \quad S = Eh \cdot 1/2 w, \\ M_1 = Ehc_0^2 \kappa_1, \quad M_2 = Ehc_0^2 \kappa_2, \quad H = Ehc_0^2 \tau; \quad (1)$$

$$T_1 = Ehc_0 \bar{\kappa}_2(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}), \quad T_2 = Ehc_0 \bar{\kappa}_1, \quad S = -Ehc_0 \bar{\tau}, \\ M_1 = -Ehc_0 \bar{\varepsilon}_2, \quad M_2 = -Ehc_0 \bar{\varepsilon}_1, \quad H = Ehc_0 \cdot 1/2 \bar{w}, \quad (2)$$

где  $c_0 = h/\sqrt{12}$ .

Комплексные смещения и усилия вводим соотношениями

$$\tilde{u} = u + i\bar{u}, \quad \tilde{v} = v + i\bar{v}, \quad \tilde{w} = w + i\bar{w}, \\ \tilde{T}_1 = T_1 - \frac{i}{c_0} M_2, \quad \tilde{T}_2 = T_2 - \frac{i}{c_0} M_1, \quad \tilde{S} = S + \frac{i}{c_0} H. \quad (3)$$

Составляя комплексные комбинации соответствующих уравнений систем (1) и (2), получим для комплексных усилий выражения

$$\tilde{T}_1 = T_1 - \frac{i}{c_0} M_2 = T_1 - iEhc_0 \kappa_2 = -iEhc_0 \tilde{\kappa}_2(\tilde{u}, \tilde{v}, \tilde{w}), \\ \tilde{T}_2 = T_2 - \frac{i}{c_0} M_1 = T_2 - iEhc_0 \kappa_1 = -iEhc_0 \tilde{\kappa}_1, \quad (4) \\ \tilde{S} = S + \frac{i}{c_0} H = S + iEhc_0 \tau = iEhc_0 \tilde{\tau}.$$

(Здесь и ниже компоненты деформации, снабженные черточкой, зависят от  $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$ ; снабженные тильдой — от  $\tilde{u}, \tilde{v}, \tilde{w}$ ).

Обычно на контуре задают либо обобщенные по Кирхгофу усилия — моменты

$$T_1, T'_{12} = T_{12} + \frac{M_{12}}{R_2}, \quad N'_1 = N_1 - \frac{1}{A_2} \frac{\partial M_{12}}{\partial \alpha_2}, \quad M_1;$$

либо обобщенные компоненты деформации

$$\begin{aligned} \varepsilon_2, \quad \kappa_2 &= \frac{1}{A_2} \frac{\partial \psi}{\partial x_2} + \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial x_1} \vartheta, \\ \kappa'_{21} &= \frac{1}{A_2} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_2} - \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial x_1} \psi - \frac{\omega_2}{R_2}, \quad \kappa'_{2n} = \frac{1}{A_2} \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} + \frac{\vartheta}{R_2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $-\psi = \frac{1}{A_2} \frac{\partial w}{\partial x_2} - \frac{v}{R_2}$ ,  $\vartheta$ ,  $-\omega_2 = -\frac{1}{A_2} \frac{\partial u}{\partial x_2} + \frac{1}{A_1 A_2} \frac{\partial A_2}{\partial x_1} v$  — составляющие

вектора поворота граничного элемента. Четыре величины (5) полностью определяют деформацию граничного элемента.

В частности, условия жесткого края можно записать в виде

$$\varepsilon_2 - \kappa_2 = \kappa'_{12} - \kappa'_{2n} = 0. \quad (6)$$

Кроме уже введенной  $\tilde{T}_1 = T_1 - iEhc_0 \kappa_2$ , определим на контуре следующие комплексные величины:

$$\tilde{T}'_{21} = T'_{21} + iEhc_0 \kappa'_{21}, \quad \tilde{N}'_1 = N'_1 - iEhc_0 \kappa'_{2n}, \quad \tilde{M}_1 = M_1 + iEhc_0 \varepsilon_2.$$

Каждое из написанных комплексных соотношений связывает пару величин — статическую и геометрическую. Эти величины уместно называть сопряженными.

Пользуясь соотношениями (2), нетрудно получить

$$\begin{aligned} \tilde{T}_1 &= T_1 - iEhc_0 \kappa_2 = -iEhc_0 \tilde{\kappa}_2, \quad \tilde{T}'_{12} = T'_{12} + iEhc_0 \kappa'_{21} = iEhc_0 \tilde{\kappa}'_{21}, \\ \tilde{N}'_1 &= N'_1 - iEhc_0 \kappa'_{2n} = -iEhc_0 \tilde{\kappa}'_{2n}, \quad \tilde{M}_1 = M_1 + iEhc_0 \varepsilon_2 = iEhc_0 \tilde{\varepsilon}_2. \end{aligned} \quad (7)$$

2. Рассмотрим, наряду с основным деформированным состоянием, характеризуемым комплексными смещениями  $\tilde{u}$ ,  $\tilde{v}$ ,  $\tilde{w}$ , состояние (сопряженное), для которого

$$\begin{aligned} \tilde{u}^* &= u^* + i\bar{u}^* = i\tilde{u}, \quad \tilde{v}^* = v^* + i\bar{v}^* = i\tilde{v}, \quad \tilde{w}^* = w^* + i\bar{w}^* = i\tilde{w} \\ (u^* &= -\bar{u}, \quad \bar{u}^* = u, \quad v^* = -\bar{v}, \quad \bar{v}^* = v, \quad w^* = -\bar{w}, \quad \bar{w}^* = w). \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя эти выражения в (4) и разделяя вещественные и мнимые части, получим, согласно (1) и (2):

$$\begin{aligned} T_1^* &= Ehc_0 \kappa_2 = \frac{1}{c_0} M_2, \quad T_2^* = Ehc_0 \kappa_1 = \frac{1}{c_0} M_1, \quad S^* = -Ehc_0 \tau = -\frac{1}{c_0} H, \\ M_2^* &= -Ehc_0^2 \bar{\kappa}_2 = -c_0 T_1, \quad M_1^* = -Ehc_0^2 \bar{\kappa}_1 = -c_0 T_2, \\ H^* &= -Ehc_0^2 \bar{\tau} = c_0 S. \end{aligned} \quad (9)$$

На контуре, согласно (7) и (2):

$$\begin{aligned} T_1^* &= Ehc_0 \kappa_2, \quad T_{12}^* = -Ehc_0 \kappa'_{21}, \quad N_1^* = Ehc_0 \kappa'_{2n}, \quad M_1^* = -Ehc_0 \varepsilon_2, \\ \kappa_2^* &= -\bar{\kappa}_2 = -\frac{1}{Ehc_0} T_1, \quad \kappa'_{21}{}^* = -\bar{\kappa}'_{21} = \frac{1}{Ehc_0} T'_{12}, \\ \kappa'_{2n}{}^* &= -\bar{\kappa}'_{2n} = -\frac{1}{Ehc_0} N'_1, \quad \varepsilon_2^* = -\bar{\varepsilon}_2 = \frac{1}{Ehc_0} M_1. \end{aligned} \quad (10)$$

Рассмотрим два типа граничных условий.

1) На контуре заданы четыре статико-геометрические величины (по одной из каждой пары сопряженных). В этом случае для сопряженной задачи граничные условия переходят в сопряженные. Так, если в основной задаче на контуре заданы только геометрические величины

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0, \quad \kappa_2 = \kappa_2^0, \quad \kappa'_{21} = \kappa'_{21}{}^0, \quad \kappa'_{2n} = \kappa'_{2n}{}^0,$$

то в сопряженной граничные условия будут чисто статическими:

$$T_1^* = Ehc_0\kappa_2^0, \quad T_{12}^* = -Ehc_0\kappa_{21}^0, \quad N_1^* = Ehc_0\kappa_{2n}^0, \quad M_1^* = -Ehc_0\varepsilon_2^0$$

и наоборот.

В частности, условия жесткого края (6) переходят в условия свободного края

$$T_1^* = T_{12}^* = N_1^* = M_1^* = 0.$$

2) В основной задаче на контуре заданы смещения  $u = u^0$ ,  $v = v^0$ ,  $w = w^0$ ,  $\vartheta = \vartheta_0$ . Согласно (5) этим полностью определяются значения величин  $\varepsilon_2$ ,  $\kappa_2$ ,  $\kappa_{21}^0$ ,  $\kappa_{2n}^0$ . Таким образом, для сопряженной задачи опять будем иметь чисто статические граничные условия. В частности, условия заделки  $u = v = w = \vartheta = 0$  переходят в условия свободного края.

Отмеченное свойство, тесно связанное со статико-геометрической аналогией, дает возможность по найденному решению основной задачи тотчас же выписать решение сопряженной.

Если граничные условия сформулированы в комплексном виде, то граничные условия сопряженной задачи будут того же типа. В этом смысле такая задача может быть названа самосопряженной. Не представляет большого труда снять указанные в начале статьи упрощающие изложение ограничения.

Поступило  
17 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Х и л л, Сборн. сокращ. переводов, Механика, № 6, 1956, стр. 71. <sup>2</sup> Г. В. К о л о с о в, Применение комплексной переменной к теории упругости, Л.—М., 1935, стр. 71.  
<sup>3</sup> В. В. Н о в о ж и л о в, Теория тонких оболочек, 1951.





Академик АН АзербССР Х. И. АМИРХАНОВ, Г. Б. БАГДУЕВ и М. А. КАЖЛАЕВ

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТЕЛЛУРА

Среди многочисленных работ по теллуру нет ни одной посвященной исследованию теплопроводности. В работах Уолда (1), а также одного из авторов (2) приводится лишь значение коэффициента теплопроводности теллура при комнатной температуре и его изменение в магнитном поле.

В настоящей статье излагаются результаты исследований температурной зависимости теплопроводности  $\lambda$  чистого теллура в интервале от 10° до 500°. Исследовались мелкокристаллические образцы, изготовленные в виде таблеток холодным прессованием под давлением 4000 кГ/см<sup>2</sup> и горячим — при температуре 400° под давлением 360 кГ/см<sup>2</sup> в течение 6 час.

Предварительно теллур очищался трехкратной фракционной перегонкой в вакууме 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Таким способом были получены спектрально-чистые образцы.

Теплопроводность определялась плоским компенсационным методом (3) применением вакуума с целью предохранения образца от окисления при температуре плавления.

Погрешность измерений не превышала 1—2% при температурах близких к комнатной и 4—5% — при температуре плавления. Результаты приведены на рис. 1. Кривая изменения теплопроводности  $\lambda$  в зависимости от температуры имеет минимум при температуре 250°, при которой величина  $\lambda$  уменьшается до 2/3 ее значения при комнатной температуре. При переходе через точку плавления образца коэффициент теплопроводности от значения 5·10<sup>-3</sup> кал/см·сек·град, предшествующего плавлению, повышается до 4,8·10<sup>-2</sup> кал/см·сек·град и при дальнейшем нагревании стремительно убывает.

Дополнительно производились специальные определения температурного хода теплоемкости на адиабатном микрокалориметре типа, описанного в работе (9). Эти исследования показали отсутствие каких-либо структурных изменений в теллуре до температуры плавления, в частности — полиморфного перехода при 250°, о котором упоминается в некоторых работах (1).

Для интерпретации результатов опытов следует исходить, во-первых, из наличия ряда механизмов в теплопроводности полупроводников (4), во-вторых, из того факта, что теллур выше комнатной температуры представляет полупроводник со смешанной проводимостью и с шириной запретной зоны  $\Delta E = 0,38$  эв (7).

Наличие двух знаков носителей заряда в теллуре осложняет и без того сложную общую картину теплопроводности в нем, о чем свидетельствуют наши экспериментальные данные.

Кривые, приведенные на рис. 2, показывают температурный ход изменения различных компонент теплопроводности теллура. Экспериментальная кривая 1 проведена по нашим данным до 400°. Кривая 2 изображает температурный ход изменения фононной части теплопроводности, вычисленной по закону Эйкена  $\lambda T = c$ . Значение постоянной  $c$  определено из наших экспериментальных данных на участке 10—100°, где  $\lambda \sim T^{-1}$ . Здесь  $c = 1,1$ . Для более высоких температур значение  $c$  было экстраполировано. Сопоставлением кривых 1 и 2 получена кривая 3.

Значения электронно-дырочной теплопроводности, рассчитанные по формуле Давыдова и Шмушкевича <sup>(8)</sup>,

$$\lambda_{э.д} = L(\sigma_+ + \sigma_-) + L \frac{2\sigma_+\sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} \left( \frac{\Delta E}{2kT} + 2 + r \right)^2, \quad (1)$$

учитывающей иные условия движения зарядов в полупроводниках со смешанной проводимостью, а также рекомбинации пары электрон — дырка при движении их в тепловом поле, хорошо укладываются на кривой 3. Множитель перед второй скобкой, найденный из работы <sup>(7)</sup>, равен 0,5  $L$  на всем исследованном температурном интервале.

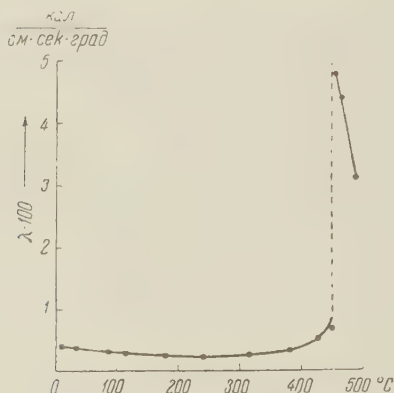


Рис. 1

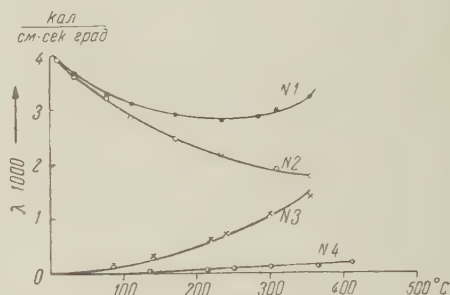


Рис. 2

Рис. 1. Температурный ход теплопроводности теллура в интервале 10—500°

Рис. 2. Температурный ход изменения различных компонент теплопроводности теллура в твердом состоянии

Наконец, кривая 4 получена из соотношения Видемана — Франца  $\lambda_3 = L\sigma$  и по нашим данным электропроводности.

Данные нашего опыта позволяют заключить, что теплопроводность в теллуре во всей области собственной проводимости обеспечивается, помимо квазиупругих колебаний решетки и тепловой диффузии носителей заряда, также теплопроводностью, обусловленной диффузией и рекомбинацией электронно-дырочных пар.

Резкий рост коэффициента теплопроводности при переходе через точку плавления, очевидно, объясняется повышением концентрации носителей тока. В пользу такого взгляда говорят работы, посвященные электропроводности и эффекту Холла <sup>(5,6)</sup>.

Электропроводность теллура при переходе через температуру плавления увеличивается до  $\sigma = 2,4 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Постоянная эффекта Холла падает от 0,4 до 0,02.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при переходе через температуру плавления в теллуре происходит диссоциация огромного количества атомов, в результате чего число свободных носителей заряда резко возрастает.

Таким образом, обнаруженное нами явление роста удельной теплопроводности теллура при переходе через температуру плавления почти в 10 раз по сравнению с его значением перед плавлением не только не противоречит другим экспериментальным фактам (рост электропроводности, уменьшение эффекта Холла), но, наоборот, дополняет их.

Можно полагать, что рост теплопроводности, связанный с изменением агрегатного состояния полупроводника, является сложным процессом,



в котором принимает участие не только электронно-дырочная теплопроводность, но и фононная. Однако участие фононной части в резком росте общей теплопроводности теллура при переходе через температуру плавления можно считать незначительным, так как объем теллура при этом меняется плавно, без скачка, и в жидком его состоянии непосредственно вблизи температуры плавления, согласно представлениям А. Ф. Иоффе и А. Р. Регеля (<sup>4,5</sup>), сохраняется в значительной мере цепочечная структура, разрушающаяся полностью около 550°.

Стремительное же падение коэффициента теплопроводности выше температуры плавления можно объяснить тем, что изменение структуры теллура сопровождается металлизацией связей в расплаве, где характерная для этого полупроводника смешанная проводимость в области кристаллизации переходит в проводимость одного знака. Здесь исчезает та часть теплопроводности, которая обусловлена диффузией и рекомбинацией электронно-дырочных пар; следовательно, теплопроводность обязана главным образом тепловой диффузии носителей тока.

Таким образом, наши опыты с расплавом теллура охватывают небольшой температурный интервал (460—490°) между двумя крайними состояниями расплава теллура, протекающими непрерывно: полупроводниковым в первый момент после плавления (452°) и металлическим (550°).

Для случая расплава теллура в полупроводниковом состоянии (452°) теплопроводность, вычисленная по формуле (<sup>1</sup>) с учетом переноса тепла диффузией и рекомбинацией пар электрон — дырка, имеет значение  $1,38 \cdot 10^{-1}$  кал/см·сек·град. В металлическом же состоянии (550°) теплопроводность вычислена по той же формуле без учета второго члена. В этом случае  $\lambda = 10^{-2}$  кал/см·сек·град. Оба эти значения теплопроводности хорошо укладываются на нашей экспериментальной кривой при ее продолжении в обе стороны.

Кроме чистого теллура нами изучены твердые растворы Te — Se. Кривые температурного хода изменения теплопроводности у этих растворов аналогичны той, которая получается для чистого теллура, но отличаются величиной минимума теплопроводности, наблюдаемого при различной для каждого раствора температуре, и характером роста  $\lambda$  при плавлении и убывании его после плавления.

Зависимость теплопроводности твердого раствора Te — Se от содержания селена позволяет рассчитать длину свободного пробега фононов при рассеянии их на фононах и примесных центрах. Эта величина имеет порядок шести межатомных расстояний.

В настоящее время продолжают исследования теплопроводности в более широком интервале температур.

Поступило  
16 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Wold, Phys. Rev., 7, 169 (1916). <sup>2</sup> X. И. Амирханов, А. З. Данилов, В. П. Жузе, ДАН, 98, № 4, 557 (1954). <sup>3</sup> X. И. Амирханов, Изв. АН АзербССР, № 4 (1946). <sup>4</sup> А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, 22, № 1 (1956). <sup>5</sup> А. И. Блум, А. Р. Регель, ЖТФ, 23, в. 5 (1953). <sup>6</sup> A. Epstein, H. Fritzsche, Bull. Am. Phys. Soc., 29, № 3, 28 (R — 2) (1954). <sup>7</sup> T. Fukuroi, S. Tanuma, S. Tobisawa, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser., A6, 159 (1954). <sup>8</sup> Б. И. Давыдов, И. М. Шмушкевич, Усп. физ. наук, 24, в. 1, 24 (1940). <sup>9</sup> X. И. Амирханов, А. М. Керимов, ДАН, 110, № 4, 578 (1956).

С. С. ГЕРШТЕЙН

# ЭФФЕКТИВНОЕ СЕЧЕНИЕ «ПЕРЕМАНИВАНИЯ» $\mu$ -МЕЗОНА ОТ ПРОТОНА К ДЕЙТРОНУ

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 13 VIII 1957)

Наблюдаемая на опыте зависимость катализа ядерной реакции  $p + D = \text{He}^3$   $\mu$ -мезонами в водороде от концентрации дейтерия определяется в основном процессом переманивания  $\mu$ -мезона от протона к дейтрону (<sup>1</sup>). В настоящей работе подсчитано эффективное сечение этого процесса.

Гамильтониан системы  $pD\mu$  в мезоатомных единицах ( $e = 1$ ;  $\hbar = 1$ ;  $m_\mu = 1$ )

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M_1} \Delta_{\mathbf{R}_1} - \frac{1}{2M_2} \Delta_{\mathbf{R}_2} - \frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} \quad (1)$$

( $M_1$  и  $M_2$  — массы протона и дейтрона;  $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$  — расстояние между ядрами;  $r_1 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|$ ,  $r_2 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|$  — расстояния мезона до протона и дейтрона).

Считая, что перескок  $\mu$ -мезона происходит между  $K$ -орбитами, можно записать волновую функцию системы в виде

$$\Psi = A(\mathbf{R}) \Sigma_g(\mathbf{r}, R) + B(\mathbf{R}) \Sigma_u(\mathbf{r}, R); \quad (2)$$

$\Sigma_g$ ,  $\Sigma_u$  — симметричная и антисимметричная волновые функции  $\mu$ -мезона в поле двух неподвижных ядер (зависящие от  $R$  как от параметра)

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R}\right) \Sigma_{g,u} = E_{g,u}(R) \Sigma_{g,u}. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (1) и учитывая (3), получим, умножая соответственно на  $\Sigma_g$  и  $\Sigma_u$  и интегрируя по координатам  $\mu$ -мезона, уравнения для  $A(\mathbf{R})$  и  $B(\mathbf{R})$ :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} A + \left(E_g - \frac{1}{2M} K_{gg} - E\right) A - \frac{1}{2M} K_{gu} B - \frac{1}{M} S_{gu} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} B &= 0, \\ -\frac{1}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} B + \left(E_u - \frac{1}{2M} K_{uu} - E\right) B - \frac{1}{2M} K_{ug} A + \frac{1}{M} S_{gu} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} A &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} M &= \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}; \\ \frac{1}{M} S_{gu} &= \int \Sigma_g \left( \frac{1}{M_1} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}_1} + \frac{1}{M_2} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}_2} \right) \Sigma_u (d\mathbf{r}), \\ \frac{1}{M} K_{gg} &= \int \Sigma_g \left( \frac{1}{M_1} \Delta_{\mathbf{R}_1} + \frac{1}{M_2} \Delta_{\mathbf{R}_2} \right) \Sigma_g (d\mathbf{r}) \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (5)$$

При  $R \rightarrow \infty$

$$\Sigma_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(r_1) \pm \psi(r_2)); \quad (6)$$

$\psi(r_1)$ ,  $\psi(r_2)$  — волновые функции  $\mu$ -мезона у протона и дейтрона соответственно.

Для функций  $a(R) = (A+B) \frac{1}{V^2}$ ;  $b(R) = (A-B) \frac{1}{V^2}$ , описывающих движение дейтрона относительно мезоводорода и протона относительно мезодейтерия, имеем уравнения

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2M} \Delta_R a + \left[ \frac{1}{2} (E_g + E_u) - \frac{1}{4M} (K_{gg} + K_{uu} + K_{gu} + K_{ug}) - E \right] a + \\ & + \left[ \frac{1}{2} (E_g - E_u) - \frac{1}{4M} (K_{gg} - K_{uu} + K_{ug} - K_{gu}) \right] b + \frac{1}{M} S \frac{db}{dR} = 0, \\ & -\frac{1}{2M} \Delta_R b + \left[ \frac{1}{2} (E_g + E_u) - \frac{1}{4M} (K_{gg} + K_{uu} - K_{gu} - K_{ug}) - E \right] b + \\ & + \left[ \frac{1}{2} (E_g - E_u) - \frac{1}{4M} (K_{gg} - K_{uu} - K_{ug} + K_{gu}) \right] a + \frac{1}{M} S \frac{da}{dR} = 0, \\ & S = (S_{gu})_R. \end{aligned} \quad (7)$$

Можно показать, что с точностью до экспоненциально малых членов и членов  $\sim \frac{1}{R^4}$  при  $R \gg 1$

$$\begin{aligned} E_g + E_u & \simeq -1, \\ K_{gg} + K_{uu} & \simeq 2 \int \psi(r_1) \Delta_{r_1} \psi(r_1) (d\mathbf{r}) = -1 \\ K_{gu} + K_{ug} & \simeq 2 \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \int \psi(r_1) \Delta_{r_1} \psi(r_1) (d\mathbf{r}) = -\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}. \end{aligned}$$

Величины  $K_{gg} - K_{uu}$ ,  $K_{gu} - K_{ug}$ ,  $S$  экспоненциально малы, и соответствующими членами в (7), содержащими  $\frac{1}{M}$  на расстояниях  $R$ , существенных для рассматриваемой задачи, можно пренебречь по сравнению с  $E_g - E_u$ .

В приближении (6)  $E_g - E_u \simeq \frac{4}{3} R e^{-R}$ ; более точный расчет (с учетом искажения волновой функции  $\mu$ -мезона около одного ядра действием другого) дает

$$E_g - E_u \simeq \frac{4}{e} R e^{-R}.$$

Считая, что столкновение происходит при тепловых скоростях, в относительном движении ядер достаточно учесть только  $S$ -волну. Уравнения для радиальных функций  $u = Ra(R)$  и  $v = Rb(R)$  принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u}{dR^2} + 2M\varepsilon u + M(E_u - E_g)v &= 0, \\ \frac{d^2 v}{dR^2} + 2M \left[ \varepsilon + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right) \right] v + M(E_u - E_g)u &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

(В качестве нуля энергии выбрана энергия мезоатома водорода.) Чл:  $\frac{1}{2M_1} - \frac{1}{2M_2}$  учитывает разность энергий связи  $\mu$ -мезона у протона и дейтерия.

$M(E_u - E_g)$  в области расстояний, существенных для рассматриваемой задачи, можно аппроксимировать функцией  $e^{-\alpha(R-R_1)}$  с  $R_1 = 3,38$ ;  $\alpha = 1 - \frac{1}{R_1} \approx 0,704$ . В этой же области можно пренебречь энергией  $\varepsilon$ .

Уравнения (8) при этом принимают вид ( $x = R - R_1$ ):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u}{dx^2} + e^{-\alpha x} v &= 0, \quad \frac{d^2 v}{dx^2} + k_0^2 v + e^{-\alpha x} u = 0; \\ k_0^2 &= -\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} = \frac{1}{3}. \end{aligned} \quad (9)$$



При  $x \rightarrow -\infty$  ( $k_0^2 \ll e^{-\alpha x}$ ) решения уравнений (9)

$$u + v = C_1 \left[ J_0 \left( \frac{2}{\alpha} e^{-\alpha x/2} \right) + \delta N_0 \left( \frac{2}{\alpha} e^{-\alpha x/2} \right) \right],$$

$$u - v = C_2 K_0 \left( \frac{2}{\alpha} e^{-\alpha x/2} \right), \quad (10)$$

где  $J_0(z)$ ,  $N_0(z)$  — функции Бесселя 1-го и 2-го рода;  $K_0(z)$  — функция Бесселя мнимого аргумента;  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\delta$  — постоянные.

Система рDμ обладает уровнем с энергией, весьма близкой к 0<sup>(2)</sup>. Вследствие этого имеет место резонанс, и постоянная  $\delta$  пренебрежимо мала. Константы  $C_1$ ,  $C_2$  определяются из условия, что асимптотический вид решения при  $x \rightarrow +\infty$  имеет вид

$$u \simeq x + \beta; \quad v \simeq \gamma e^{ik_0 x}.$$

Величины  $\gamma$  и  $\beta$  находятся численным интегрированием системы (9) с начальными условиями (10)\*.

Для решений  $u_1 = v_1 = J_0 \left( \frac{2}{\alpha} e^{-\alpha x/2} \right)$  и  $u_2 = -v_2 = K_0 \left( \frac{2}{\alpha} e^{-\alpha x/2} \right)$ , взятых при  $x = -2$ , асимптотический вид при  $x \rightarrow +\infty$  соответственно

$$u_1 \simeq a_1 x + b_1, \quad v_1 \simeq c_1 \cos(k_0 x + \delta_1),$$

$$a_1 = -0,489, \quad b_1 = 1,257, \quad c_1 = 1,06, \quad \delta_1 = 258^\circ;$$

$$u_2 \simeq a_2 x + b_2, \quad v_2 \simeq c_2 \cos(k_0 x + \delta_2),$$

$$a_2 = 0,202, \quad b_2 = -0,281, \quad c_2 = 0,254, \quad \delta_2 = 29^\circ.$$

Эффективное сечение «переманивания»

$$\sigma = 4\pi \frac{k_0}{k} |\gamma|^2 = 4\pi \frac{k_0}{k} \frac{\sin^2(\delta_1 - \delta_2)}{\left(\frac{a_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{a_2}{c_2}\right)^2 - 2 \frac{a_1}{c_1} \frac{a_2}{c_2} \cos(\delta_1 - \delta_2)} \approx 1,5\pi \frac{k_0}{k}.$$

(Между числами  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ , ... имеет место соотношение  $a_1 b_2 - b_1 a_2 = -k_0 c_1 c_2 \sin(\delta_1 - \delta_2)$ , благодаря которому  $\text{Im } \beta = k_0 |\gamma|^2$ ).

Полученное значение согласуется с принятым для объяснения экспериментальных данных в работе (1)  $\sigma = \pi \frac{k_0}{k}$  (лучшее согласие получается при  $\sigma = 0,5\pi \frac{k_0}{k}$ ).

Приведенное в (3) значение эффективного сечения, вычисленное в борновском приближении (4) (представляющем по существу противоположный предельный случай), отличается от нашего в  $1,5 \cdot 10^2$  раз. Необходимо также заметить, что в работе Джексона (3), из-за использования при вычислениях неортогональных волновых функций (Appendix D), на 3 порядка завышена вероятность образования мезомолекул по сравнению с вычисленной в (2). В связи с этим в (3) сделано неправильное заключение о том, что зависимость катализа рD-реакции от концентрации D определяется конкуренцией процессов «перескока»  $\mu$ -мезона от протона к дейтрону с процессами образования мезомолекул рр $\mu$ . Как показано в (4), указанная зависимость определяется вероятностью «перескока»  $\mu$ -мезона к дейтрону за время жизни  $\mu$ -мезона относительно распада  $\mu \rightarrow e + \nu + \bar{\nu}$ .

В заключение приношу глубокую благодарность Л. Д. Ландау и Я. Б. Зельдовичу за интерес к работе и ценные указания.

Поступило  
1 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. Б. Зельдович, А. Д. Сахаров, ЖЭТФ, **32**, 947 (1957). <sup>2</sup> Я. Б. Зельдович, ДАН, **95**, 493 (1954). <sup>3</sup> J. D. Jackson, Phys. Rev., **106**, 330 (1957). <sup>4</sup> J. D. Jackson, H. Schiff, Phys. Rev., **89**, 359 (1953).

\* Пользуюсь случаем выразить благодарность М. Г. Нейгауз и С. М. Ломневу за проведение численного интегрирования.

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и С. П. БАКАНОВ

# ТЕОРИЯ ДВИЖЕНИЯ МАЛЫХ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ПОЛЕ ДИФфуЗИИ

§ 1. Ранее (<sup>1-3</sup>) рассмотрены силы, действующие в поле диффузии на аэрозольную частицу с радиусом  $r$ , много бóльшим длин пробега молекул  $\lambda_1, \lambda_2$ . Исходным явилось рассмотрение влияния стефановского потока с учетом граничных условий на поверхности частиц. Одно из них — отсутствие скольжения газовой смеси на поверхности частиц в изотермических условиях. Это условие нарушается при наличии температурного градиента, вызывая явления термофореза. Возникает вопрос, не существует ли явление скольжения и «фореза», вызванное градиентом концентрации, учет которого необходим для завершения теории поведения аэрозольных частиц в полях диффузии. Однако строгий газокINETический расчет подобного «диффузиофореза» осложнен тем, что распределение скоростей газовых молекул в слое толщиной  $\lambda$  зависит от расстояния до поверхности частицы. Задача упрощается при  $r \ll \lambda_1, \lambda_2$ , когда распределение скоростей молекул, ударяющих о поверхность частицы, не нарушено ее присутствием.

§ 2. Рассмотрим смесь газов с массами молекул  $m_1$  и  $m_2 > m_1$  при наличии малых градиентов парциальных концентраций  $n_1$  и  $n_2$ , удовлетворяющих условию  $\text{grad}(n_1 + n_2) = \text{grad } p/kT = 0$  ( $p$  — полное давление).

Пусть скорости двух молекул первой компоненты смеси до взаимного соударения равны  $\mathbf{c}_1$  и  $\mathbf{c}$ , а после  $\mathbf{c}'_1$  и  $\mathbf{c}'$ ; для второй компоненты, соответственно,  $\mathbf{c}_2$ ,  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{c}'_2$ ,  $\mathbf{c}'$ . Соответственно обозначим:  $\Phi(\mathbf{c}) = \Phi$ ,  $\Phi(\mathbf{c}') = \Phi'$  и т. д. В частности, если  $f(\mathbf{c}, \mathbf{r})$  и  $F(\mathbf{c}, \mathbf{r})$  — функции распределения по скоростям молекул первой и второй компонент, то  $f(\mathbf{c}_1, \mathbf{r}) = f_1$  и т. д.,  $F(\mathbf{c}_2, \mathbf{r}) = F_2$  и т. д. Если  $b_1$  — параметр удара\* молекул первого сорта между собой, их относительная скорость до удара  $g_1$ , азимут плоскости соударения  $\varepsilon_1$ , то вероятность соударения равна  $g_1 b_1 d\mathbf{b}_1 d\varepsilon_1 \equiv k_1 d\mathbf{k}$ . Для молекул второго сорта аналогично введем  $k_2 d\mathbf{k}$  и для молекул разных сортов  $k_{12} d\mathbf{k}$ . Кинетические уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} &= \iint (f'_1 f'_1 - f f_1) k_1 d\mathbf{k} d\mathbf{c} + \iint (f'_1 F'_2 - f_1 F_2) k_{12} d\mathbf{k} d\mathbf{c}_2, \\ \mathbf{c}_2 \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{r}} &= \iint (F'_2 F'_2 - F F_2) k_2 d\mathbf{k} d\mathbf{c} + \iint (f'_1 F'_2 - f_1 F_2) k_{12} d\mathbf{k} d\mathbf{c}_1. \end{aligned} \quad (1)$$

Следуя (4), будем искать решение системы (1) в виде

$$f_1 = f_1^{(0)} [1 - \mathbf{D}_1 \text{grad } n_1], \quad F_2 = F_2^{(0)} [1 - \mathbf{D}_2 \text{grad } n_1], \quad (2)$$

где  $f_1^{(0)}$  и  $F_2^{(0)}$  — равновесные функции распределения каждой компоненты в системе координат, жестко связанной с центром масс смеси,  $\mathbf{D}_1 = \mathbf{c}_1 D(c_1)$ ,  $\mathbf{D}_2 = \mathbf{c}_2 D(c_2)$ , где  $D(c_1)$  и  $D(c_2)$  — скалярные функции.

\* Параметр удара — длина перпендикуляра из центра рассеяния к траектории молекулы до соударения.

Будем искать неизвестные функции  $D_1$  и  $D_2$  в виде разложений

$$D_1 = \sum_{-\infty}^{\infty} d_p a_1^{(p)}, \quad D_2 = \sum_{-\infty}^{\infty} d_p a_2^{(p)}, \quad (3)$$

где

$$a_1^{(0)} = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho n_1 n_1^{1/2}} C_1, \quad a_1^{(p)} = C_1 S_{1/2}^{(p)}(C_1^2) \quad \text{для } p > 0; \\ a_2^{(0)} = -\frac{\rho_1 \rho_2}{\rho n_2 m_2^{1/2}} C_2, \quad a_2^{(p)} = C_2 S_{1/2}^{(p)}(C_2^2) \quad \text{для } p < 0; \quad (4)$$

$\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности первой и второй компонент;  $\rho = \rho_1 + \rho_2$ ;  $S_{1/2}^{(p)}(C_1^2)$  — полиномы Сонина;  $C_1 = (m_1 / 2kT)^{1/2} c_1$ ;  $C_2 = (m_2 / 2kT)^{1/2} c_2$ .

Если подставить в уравнение (1) вместо  $f_1$  и  $F_2$  их значения (2) и учесть, что  $\frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial r} = \frac{f_1^{(0)}}{n_1} \text{grad } n_1$ ,  $\frac{\partial F_2^{(0)'}}{\partial r} = -\frac{F_2^{(0)'}}{n_2} \text{grad } n_1$ ,  $f^{(0)} f_1^{(0)} = f^{(0)'} f_1^{(0)'}$ ,

$$f_1^{(0)} F^{(0)} = f_1^{(0)'} F_2^{(0)'}, \quad F^{(0)} F_2^{(0)} = F^{(0)'} F_2^{(0)'}$$

то после сокращения на  $\text{grad } n_1$  получим:

$$-c_1 \frac{f_1^{(0)}}{n_1} = \iint f^{(0)} f_1^{(0)} (D_1' + D' - D_1 - D) k_1 dk dc + \\ + \iint f_1^{(0)} F_2^{(0)} (D_1' + D_2' - D_1 - D_2) k_{12} dk dc_2, \quad (5) \\ c_2 \frac{F_2^{(0)'}}{n_2} = \iint F^{(0)} F_2^{(0)} (D' + D_2' - D - D_2) k_2 dk dc + \\ + \iint f_1^{(0)} F_2^{(0)} (D_1' + D_2' - D_1 - D_2) k_{12} dk dc_1.$$

Умножим скалярно первое и второе уравнения (5), соответственно, на  $a_1^{(p)} dc_1$  и  $a_2^{(p)} dc_2$ , проинтегрируем по всевозможным  $c_1$  и  $c_2$  и сложим:

$$\frac{1}{n_2} \int F_2^{(0)} c_2 \cdot a_2^{(p)} dc_2 - \frac{1}{n_1} \int f_1^{(0)} c_1 \cdot a_1^{(p)} dc_1 = \\ = \iiint f^{(0)} f_1^{(0)} (D' + D_1' - D - D_1) a_1^{(p)} k_1 dk dc_1 dc + \\ + \iiint f_1^{(0)} F_2^{(0)} (D_1' + D_2' - D_1 - D_2) (a_1^{(p)} + a_2^{(p)}) k_{12} dk dc_1 dc_2 + \\ + \iiint F^{(0)} F_2^{(0)} (D' + D_2' - D - D_2) a_2^{(p)} k_2 dk dc dc_2. \quad (6)$$

Полученное выражение обозначим  $n_1 n_2 \delta_p$ . Из условия ортогональности полиномов Сонина следует

$$\delta_p = 3(2kT)^{1/2} / 2n_1 n_2 \quad \text{при } p = 0; \quad \delta_p = 0 \quad \text{при } p \neq 0. \quad (7)$$

Если подставить в равенство (6) вместо  $D_1$  и  $D_2$  выражения (3), то оно распадается на систему уравнений

$$\delta_p = \sum_{-\infty}^{\infty} d_q a_{pq}, \quad (8)$$

в которой  $d_q$  — неизвестные, а  $a_{pq}$  — выражение вида

$$a_{pq} = \frac{1}{n_1 n_2} \left\{ \iiint f^{(0)} f_1^{(0)} (a^{(q)'} + a_1^{(q)'} - a^{(q)} - a_1^{(q)}) a_1^{(p)} k_1 dk dc dc_1 + \right. \\ + \iiint f_1^{(0)} F_2^{(0)} (a_1^{(q)'} + a_2^{(q)'} - a_1^{(q)} - a_2^{(q)}) (a_1^{(p)} + a_2^{(p)}) k_{12} dk dc_1 dc_2 + \\ \left. + \iiint F^{(0)} F_2^{(0)} (a^{(q)'} + a_2^{(q)'} - a^{(q)} - a_2^{(q)}) a_2^{(p)} k_2 dk dc dc_2 \right\}. \quad (9)$$



Система (8) решается методом последовательных приближений. Рассмотрим нулевое приближение, положив  $q = 0$ . Система вырождается в одно уравнение  $\delta_0 = d_0 a_{00}$ . Отсюда

$$\mathbf{D}_1^{(0)} = \frac{\delta_0 a_1^{(0)}}{a_{00}}, \quad \mathbf{D}_2^{(0)} = \frac{\delta_0 a_2^{(0)}}{a_{00}}.$$

В первом приближении ( $q = -1, 0, 1$ )

$$\begin{aligned} d_{-1} a_{-1-1} + d_0 a_{0-1} + d_1 a_{1-1} &= 0, \\ d_{-1} a_{-10} + d_0 a_{00} + d_1 a_{10} &= \delta_0, \\ d_{-1} a_{-11} + d_0 a_{01} + d_1 a_{11} &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Обозначив определитель системы (10) через  $A$ , получим

$$d_{-1} = -\frac{\delta_0}{A} \begin{vmatrix} a_{0-1} & a_{1-1} \\ a_{01} & a_{11} \end{vmatrix}; \quad d_0 = \frac{\delta_0}{A} \begin{vmatrix} a_{-1-1} & a_{1-1} \\ a_{-1-1} & a_{11} \end{vmatrix}, \quad d_1 = -\frac{\delta_0}{A} \begin{vmatrix} a_{-1-1} & a_{0-1} \\ a_{-11} & a_{01} \end{vmatrix}, \quad (11)$$

$$\mathbf{D}_1^{(1)} = d_0 a_1^{(0)} + d_1 a_1^{(1)}; \quad \mathbf{D}_2^{(1)} = d_0 a_2^{(0)} + d_{-1} a_2^{(1)}. \quad (12)$$

Таким образом, задача нахождения функций распределения в любом приближении сводится к вычислению соответствующих интегралов  $a_{pq}$  (см. (4)).

Соотношения (11) принимают вид

$$\begin{aligned} d_{-1} &= -\frac{3}{2n_1 n_2} \left( \frac{m_0 M_1 M_2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{B'_{-1}}{A' m_0^{1/2} \sigma_{12}^2}, \quad d_0 = \frac{3}{2n_1 n_2} \left( \frac{m_0 M_1 M_2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{B'_0}{A' m_0^{1/2} \sigma_{12}^2}, \\ d_1 &= -\frac{3}{2n_1 n_2} \left( \frac{m_0 M_1 M_2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{B'_1}{A' m_0^{1/2} \sigma_{12}^2}, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $B'_0, B'_1, B'_{-1}$  и  $A'$  — безразмерные величины, соответствующие определителям (11);  $m_0 = m_1 + m_2$ ;  $M_1 = m_1/m_0$ ;  $M_2 = m_2/m_0$ ;  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — диаметры молекул первой и второй компонент;  $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ .

Найденные функции распределения описывают в первом приближении поле взаимной диффузии двух газов

$$f_1^{(1)} = n_1 \left( \frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{u^2}{c_1^2}} \left\{ 1 + \left[ d_0 \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho n_1 m_1^{1/2}} + d_1 S_{1/2}^{(1)} (C_1^2) \right] C_1 \text{grad } n_1 \cos \vartheta_1 \right\}, \quad (14)$$

$$F_2^{(1)} = n_2 \left( \frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{u^2}{c_2^2}} \left\{ 1 + \left[ -d_0 \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho n_2 m_2^{1/2}} + d_{-1} S_{1/2}^{(1)} (C_2^2) \right] C_2 \text{grad } n_2 \cos \vartheta_2 \right\}, \quad (15)$$

где  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  — углы  $\mathbf{C}_1$  и  $\mathbf{C}_2$  с обратным направлением  $\text{grad } n_1$ .

§ 3. Аэрозольная частица в поле диффузии, помимо броуновского движения, обладает упорядоченной скоростью  $\mathbf{u}$ , при которой средний импульс, передаваемый частице при соударениях молекул, равен нулю. Рассмотрим такие малые значения  $\text{grad } n_1$ , при которых  $\mathbf{u} \sim \text{grad } n_1 \ll c_2$ . В дальнейшем будем отбрасывать члены, пропорциональные  $u^2$  и  $\mathbf{u} \cdot \text{grad } n_1$ .

Импульс  $d\mathbf{p}_1$ , передаваемый при соударении молекулами первой компоненты в единицу времени элементу  $dS$  поверхности сферической частицы в направлении  $\mathbf{u}$ , равен

$$d\mathbf{p}_1 = \int m_1 (c_1 + \mathbf{u})_{\mathbf{n}} (c_1 + \mathbf{u})_{\mathbf{n}} f_1 d\mathbf{c}_1 dS, \quad (16)$$

где  $(c_1 + \mathbf{u})_{\mathbf{n}}$  и  $(c_1 + \mathbf{u})_{\mathbf{n}}$  — проекции вектора  $\mathbf{c}_1 + \mathbf{u}$ , соответственно, на направления  $\mathbf{u}$  и нормали  $\mathbf{n}$  к  $dS$ . Если обозначить углы между  $\mathbf{c}_1$  и  $\mathbf{n}$  через  $\psi_1$ , между  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{n}$  — через  $\theta$ ; азимут  $\mathbf{c}_1$  в системе, связанной с  $\mathbf{n}$ , — через  $\varphi$ , то  $\cos \vartheta_1 = \cos \psi_1 \cos \theta + \sin \psi_1 \sin \theta \cos \varphi$ . Развернем равенство (16):

$$\begin{aligned} d\mathbf{p}_1 &= m_1 \int (c_1 \cos \vartheta_1 + u) (c_1 \cos \psi_1 + u \cos \theta) n_1 \left( \frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{c_1^2}{c_1^2}} \times \\ &\times \left\{ 1 + \left[ d_0 \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho n_1 m_1^{1/2}} + d_1 S_{1/2}^{(1)} (C_1^2) \right] C_1 \text{grad } n_1 \cos \vartheta_1 \right\} c_1^2 d\mathbf{c}_1 \sin \psi_1 d\psi_1 d\varphi. \end{aligned}$$

Интегрирование с учетом вышеуказанных условий дает

$$p_1 = -m_1 n_1 c_1 \frac{\cos^2 \theta + 1}{2} \left\{ \left( \frac{kT}{8m_1} \right)^{1/2} \left[ d_0 \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho n_1 m_1^{1/2}} - \frac{1}{2} d_1 \right] \text{grad } n_1 + \frac{u}{2} \right\}. \quad (1)$$

Аналогично для импульса, передаваемого молекулами второй компоненты, имеем

$$p_2 = -m_2 n_2 c_2 \frac{\cos^2 \theta + 1}{2} \left\{ \left( \frac{kT}{8m_2} \right)^{1/2} \left[ -d_0 \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho n_2 m_2^{1/2}} - \frac{1}{2} d_{-1} \right] \text{grad } n_1 + \frac{u}{2} \right\}. \quad (1')$$

Что касается импульса отдачи при испарении молекул с поверхности частицы, то в случае зеркального отражения он оказывается равным нулю. Для другого закона отражения легко вычислить добавочный импульс, что, впрочем, не меняет порядковой величины  $u$ . Приравняв нулю сумму  $p_1 + p_2$ , найдем:

$$u = \left( \frac{kT}{8} \right)^{1/2} \frac{\text{grad } n_1}{n_1 m_1^{1/2} + n_2 m_2^{1/2}} \left[ 2d_0 \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho} \left( \frac{1}{m_2^{1/2}} - \frac{1}{m_1^{1/2}} \right) + n_1 d_1 + n_2 d_{-1} \right]. \quad (1'')$$

Чтобы перейти к системе отсчета, связанной со стенками сосуда, содержащего диффундирующую смесь, учтем, что суммарный поток числ. молекул через площадку, жестко связанную со стенками, равен нулю. Из этого условия сразу же находится в указанной системе скорости центра тяжести смеси, которая в сумме с (19) дает скорость  $u'$  относительно стенок:

$$u' = -\frac{3}{2} \left( \frac{m_0 M_1 M_2 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{\text{grad } n_1}{A' \sigma_{12}^2 \rho_2} \left\{ \frac{B'_0 M_2}{1 + n_{12} m_{12}} \left[ \frac{1 - V \overline{m_{12}}}{1 + n_{21} V \overline{m_{21}}} - \frac{m_{12} - 1}{1 + n_{21}} \right] + \frac{(B'_1 + n_{21} B'_{-1}) M_2^{1/2}}{2(n_{21} + V \overline{m_{12}})} \right\}, \quad (20)$$

где  $m_{12} = m_1/m_2$ ,  $m_{21} = m_2/m_1$ ,  $n_{12} = n_1/n_2$ ,  $n_{21} = n_2/n_1$ .

Численный расчет для случая смеси воздух — водяной пар ( $p = 1$  атм,  $T = 293^\circ \text{K}$ ) дает  $u' = 1,47 \cdot 10^{-2}/l$  (см/сек), где  $l$  — расстояние в сантиметрах, на котором относительная влажность падает от 100% до нуля.

Заметим, что первый член в фигурных скобках равенства (20) связан с коэффициентом диффузии смеси\*.

В заключение укажем, что для высокопористого тела, в котором может осуществляться псевдомолекулярный режим течения, должно иметь место следующее явление. Пусть пористая перегородка разделяет два сосуда с различными концентрациями газовой смеси. Квазистационарное состояние в такой системе будет отвечать наличию перепада полного давления. Этот перепад давления должен вызвать поток газовой смеси с линейной скоростью  $u'$ , компенсирующий ее движение через поры перегородки. Указанный перепад давления должен быть прямо пропорционален перепаду концентрации с обеих сторон пористой перегородки, а также обратно пропорционален среднему поперечнику пор и может быть измерен манометром, как было еще ранее обнаружено Г. А. Батовой

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
9 X 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин, С. С. Духин, ДАН, **106**, 851 (1956). <sup>2</sup> Б. В. Дерягин, С. С. Духин, ДАН, **111**, 613 (1956). <sup>3</sup> С. С. Духин, Б. В. Дерягин, ДАН, **112**, 407 (1957). <sup>4</sup> S. Charman, J. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge, 1939.

\* Приносим благодарность О. М. Тодесу, обратившему наше внимание на это обстоятельство.

А. Н. КУШНИРЕНКО

# КВАДРУПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ЯДЕР

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 20 VI 1957)

Электрические квадрупольные моменты ядер исследовались в работах (1-8). Так как в рамках модели оболочек этот вопрос не получил окончательного решения, автор решил рассмотреть его еще раз. Волновую функцию ядра мы представим в виде линейной комбинации функций Слэтера, составляемых из однонуклеонных волновых функций. Последние в случае сильной спин-орбитальной связи имеют вид (9):

$$\psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i, s_i, t_i) = R_{\beta_i}(r_i) \begin{vmatrix} a_i Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \varphi_i) \\ b_i Y_{l_i, m_i+1}(\theta_i, \varphi_i) \end{vmatrix} T_{\tau_i}(t_i), \quad (1)$$

где  $\vec{r}_i, s_i, t_i$  — соответственно пространственные, спиновая и изотопического спина координаты  $i$ -го нуклеона;  $\alpha_i = (n_i, j_i, j_{zi}, \tau_{zi})$ ,  $\beta_i = (n_i, l_i, j_i)$  — наборы квантовых чисел, характеризующих состояние нуклеона;  $n_i$  — главное квантовое число;  $l_i$  — орбитальное квантовое число;  $j_{zi}$  — квантовое число проекции полного момента импульса на произвольную ось  $z$ ;  $m_i$  — магнитное квантовое число;  $\tau_{zi}$  — квантовое число изотопического спина  $i$ -го нуклеона;  $R_{\beta_i}(r_i)$  — радиальная волновая функция;  $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$  — сферическая функция;  $T_{\tau_i}(t_i)$  — волновая функция изотопического спина;  $a_i$  и  $b_i$  — известные коэффициенты (9).

Коэффициенты разложения волновой функции ядра по функциям Слэтера находим из законов сохранения проекции момента импульса на ось  $z$ , квадрата момента импульса и квадрата изотопического спина ядра. Используя такую волновую функцию и общую формулу для квадрупольного момента (10), находим формулу для квадрупольного момента ядра:

$$Q_{zz} = \sum_{i, k} |c_k|^2 \frac{A_i^{(k)}}{2j_i^{(k)}(j_i^{(k)} + 1)} [j_i^{(k)}(j_i^{(k)} + 1) - 3j_{zi}^{(k)}] + \\ + \sum_{\substack{i, k, j \\ (k \neq j)}} c_k^* c_j \delta_{\tau_j^k, \tau_j^j} \prod_{\substack{n \\ (n \neq i)}} \delta_{\alpha_n^k, \alpha_n^j} A_i^{(k, j)} B_i^{(k, j)}, \quad (2)$$

где  $i$  — номер протона;  $k$  и  $j$  — номера функций Слэтера;  $c_k$  — амплитуда  $k$ -й функции Слэтера; число  $n$  пробегает все целые числа от 1 до  $A$  (кроме  $n = i$ );  $A$  — число частиц в ядре;

$$A_i^{(k)} = \int R_{\beta_i^{(k)}}^2(r) r^4 dr; \quad A_i^{(k, j)} = \int R_{\beta_i^{(k)}}(r) R_{\beta_i^{(j)}}(r) r^4 dr; \quad (3)$$

$$B_i^{(k, j)} = \int (3 \cos^2 \theta - 1) \{a_i^{(k)} a_i^{(j)} Y_{l_i^{(k)}, m_i^{(k)}}^* Y_{l_i^{(j)}, m_i^{(j)}} + \\ + b_i^{(k)} b_i^{(j)} Y_{l_i^{(k)}, m_i^{(k)}+1}^* Y_{l_i^{(j)}, m_i^{(j)}+1}\} d\Omega_i. \quad (4)$$



Можно показать, что значение коэффициента  $A_i^{(h)}$  заключено в интервале  $(R^2/3, R^2)$ , а его среднее значение равно приблизительно  $0,6 R^2$ , где  $R$  — радиус ядра.

В табл. 1 приведены подсчитанные по формуле (2) электрические квадрупольные моменты некоторых легких ядер в предположении, что  $A_i^{(h)} \approx 0,6 R^2$  (расчет произведен без учета примесей конфигураций).

Таблица 1

Ядро	$3\text{Li}^7$	$4\text{Be}^7$	$5\text{B}^9$	$4\text{Be}^8$	$5\text{B}^{11}$	$3\text{Al}^{27}$
$Q_{zz}$ теор	-0,013	-0,012	0,016	0,025	0,0250	0,07
$Q_{zz}$ опытн	<0	$Q_{zz}(\text{Li}^7) \sim$ $\sim Q_{zz}(\text{Be}^7)$	—	$\approx (0,02)$	$0,0355 \pm 2$	$0,149 \pm 2$

Ядро	$29\text{Cu}^{66}$	$29\text{Cu}^{68}$	$17\text{Cl}^{37}$	$31\text{Ga}^{69}$	$31\text{Ga}^{71}$	$83\text{Bi}^{209}$
$Q_{zz}$ теор	-0,085	-0,086	-0,059	0,09	0,092	-0,35
$Q_{zz}$ опытн	$-0,157 \pm 31$	$-0,145 \pm 29$	$-0,06635 \pm 2$	0,243	0,152	-0,4

Последняя (тройная) сумма в формуле (2) показывает, что при наличии смешанных оболочечных конфигураций возникает дополнительный электрический квадрупольный момент. Так, например, анализ оболочечных структур указывает на близкое расположение протонных уровней  $4d_{5/2}$ ,  $6g_{7/2}$  и  $6h_{11/2}$ . Такие уровни начинают заполняться протонами почти одновременно. Поэтому протоны, заполняющие эти уровни, попадают в сложные состояния, являющиеся линейной комбинацией состояний  $4d_{5/2}$ ,  $5g_{7/2}$  и  $6h_{11/2}$ . Можно полагать, что такие сложные оболочечные конфигурации ответственны хотя бы за часть аномально большого положительного электрического квадрупольного момента некоторых ядер с  $Z > 50$ .

В заключение выражаю благодарность Д. Д. Иваненко, С. И. Ларину и Я. А. Смородинскому за ценные замечания и дискуссию.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступило  
30 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> B. H. Flowers, Phil. Mag., **43**, 1330 (1952). <sup>2</sup> A. Bohr, B. R. Mottelson, Kgl. Danske Videnskab. Mat.-fys. Medd., **27**, № 16 (1953). <sup>3</sup> M. A. Perks, Proc. Phys. Soc., A **68**, 1083 (1955). <sup>4</sup> H. Horie, A. Arima, Phys. Rev., **99**, 778 (1955). <sup>5</sup> J. Rainwater, Phys. Rev., **79**, 432 (1950). <sup>6</sup> R. Van Wageningen, J. de Boer, Physica, **18**, 369 (1952). <sup>7</sup> S. A. Moskowsky, C. H. Townes, Phys. Rev., **93**, 306 (1953). <sup>8</sup> Ф. И. Клигман, ЖЭТФ, **18**, № 4, 346 (1948). <sup>9</sup> Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 1949. <sup>10</sup> Дж. Блатт, В. Вайскопф, Теоретическая ядерная физика, М., 1954.

Н. А. ПОТАПКОВ

# К ТЕОРИИ АНИЗОТРОПИИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 22 VIII 1957)

Магнитная анизотропия характеризуется так называемыми константами анизотропии (1). Зависимость констант анизотропии от температуры для кубических кристаллов рассмотрена в работе (2) с помощью метода приближенного вторичного квантования без учета взаимодействия спиновых волн.

В настоящей работе учитывается спин-волновое взаимодействие для анизотропных ферромагнетиков с кубической симметрией. Рассмотрение спин-волнового взаимодействия проводится по методу Дайсона (3).

Гамильтониан системы

$$\mathcal{H} = \mu \sum_j (HS_j) - \frac{1}{2} I \sum_{j\delta} (S_j S_{j+\delta}) + \frac{1}{4!} \delta I \sum_{\substack{j, \delta_1, \delta_2, \delta_3, \alpha' \\ \delta_1 \neq \delta_2 \neq \delta_3}} S_j^{\alpha'} S_{j+\delta_1}^{\alpha'} S_{j+\delta_2}^{\alpha'} S_{j+\delta_3}^{\alpha'}, \quad (1)$$

где  $\alpha' = (x', y', z')$ ;  $H$  — внешнее магнитное поле;  $\mu$  — магнетон Бора;  $\delta I$  характеризует магнитное взаимодействие;  $I$  — обычный обменный интеграл;  $S_j$  — оператор спина электрона, принадлежащего узлу  $j$ ;  $\delta$  — вектор, соединяющий ближайшие соседние узлы.

В случае произвольного направления внешнего магнитного поля направление вектора намагничивания не совпадает с направлением кристаллографических осей. Удобно записать гамильтониан системы в другой системе координат  $(x, y, z)$  с направлением оси  $z$  по вектору намагничивания. Операторы  $S^{x'}$ ,  $S^{y'}$ ,  $S^{z'}$  выражаются через  $S^x$ ,  $S^y$ ,  $S^z$  следующим образом:

$$\begin{aligned} S^{x'} &= S^x \cos \theta \cos \varphi - S^y \sin \varphi + S^z \sin \theta \sin \varphi, \\ S^{y'} &= S^x \cos \theta \sin \varphi + S^y \cos \varphi + S^z \sin \theta \cos \varphi, \\ S^{z'} &= -S^x \sin \theta \sin \varphi + S^z \cos \theta. \end{aligned} \quad (2)$$

Определим также операторы

$$S_\lambda = N^{-1/2} \sum_j \exp(i\lambda j) S_j, \quad S_\lambda^\pm = S_\lambda^x \pm i S_\lambda^y, \quad (3)$$

где  $\lambda$  — вектор обратной решетки. Операторы удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} [S_\lambda^z S_\mu^\pm] &= N^{-1/2} S_{\lambda+\mu}^\pm, \quad [S_\lambda^z S_\mu^\mp] = -N^{-1/2} S_{\lambda+\mu}^\mp, \\ [S_\lambda^\pm S_\mu^\mp] &= +2N^{-1/2} S_{\lambda+\mu}^z. \end{aligned} \quad (4)$$

Основное состояние системы определяется:

$$S_j |0\rangle = 0, \quad S_j^z |0\rangle = -S |0\rangle \quad (5)$$

для всех  $j$  или, эквивалентно:

$$S_\lambda^- |0\rangle = 0, \quad S_\lambda^z |0\rangle = -N^{1/2} S \delta_{\lambda 0} |0\rangle \quad (6)$$

для всех  $\lambda$ . Возбужденные состояния, следуя Дайсону, определим следующим образом:

$$|a\rangle = \prod_\lambda [(2S)^{-1/2} a_\lambda (a_\lambda!)^{-1/2} (S_\lambda^+)^{a_\lambda}] |0\rangle, \quad (7)$$

где  $a_\lambda$  — число спиновых волн с волновым вектором  $\lambda$ . Состояния с

$\sum a_\lambda > 1$  не нормированы и не ортогональны. Неортогональность состояний  $|a\rangle$  вызывает взаимодействие между спиновыми волнами, называемое кинематическим взаимодействием.

Действие гамильтониана  $\mathcal{H}$  на состояние  $|a\rangle$  дает выражение

$$\mathcal{H}|a\rangle = \left[ E_0 + \sum_\lambda a_\lambda (L + \varepsilon_\lambda) \right] |a\rangle + \sum_b Q_{ba} |b\rangle. \quad (8)$$

Здесь

$$E_0 = -\mu NH^z - \frac{1}{2} I \gamma_0 N S^2 + \frac{1}{4!} \delta I \gamma_{000} \omega N S^4; \quad (9)$$

$$\varepsilon_\lambda = \left[ IS - \frac{6}{4!} \delta IS^3 \frac{\gamma_{000}}{\gamma_0} (1 - \omega) \right] (\gamma_0 - \gamma_\lambda); \quad (10)$$

$$L = \mu H^z + \frac{1}{4!} \delta IS^3 \gamma_{000} (6 - 10\omega); \quad (11)$$

$$\gamma_\lambda = \sum_\delta e^{i\lambda\delta}, \quad \gamma_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} = \sum_{\delta_1, \delta_2, \delta_3} e^{i(\delta_1\lambda_1 + \delta_2\lambda_2 + \delta_3\lambda_3)}; \quad (12)$$

$$\omega = \cos^4 \alpha_1 + \cos^4 \alpha_2 + \cos^4 \alpha_3, \quad (13)$$

где  $\cos \alpha_i$  — направляющие косинусы вектора намагничивания по отношению к кристаллографическим осям;  $Q_{ba}$  определяются из выражений для коммутаторов  $\mathcal{H}$  с  $S_\lambda^+$ .

Запишем оператор энергии  $\mathcal{H}$  в другой модели, называемой идеальной спиново-волновой моделью <sup>(3)</sup>:

$$\mathcal{H} = E_0 + \sum_\lambda (L + \varepsilon_\lambda) \alpha_\lambda^* \alpha_\lambda + \sum_{\lambda\rho\sigma} \Gamma_{\rho\sigma}^\lambda \alpha_{\sigma+\lambda}^* \alpha_{\rho-\lambda}^* \alpha_\rho \alpha_\sigma + \dots, \quad (14)$$

$\Gamma_{\rho\sigma}^\lambda$  определяются из выражений двойных коммутаторов  $[[\mathcal{H}, S_\rho^+], S_\sigma^+]$ .

Третий член представляет рассеяния двух спиновых волн. Оператор энергии содержит еще члены, описывающие рассеяние трех и четырех спиновых волн, однако они будут опущены при вычислении свободной энергии.

Для свободной энергии на один атом получаем выражение

$$F = F_0 + F_A, \quad (15)$$

где  $F_A$  — свободная энергия анизотропии;

$$F_A = K_1^0 \left\{ 1 - \frac{1}{S} 10 Z_{1/2} (\beta L') \theta^{1/2} - \frac{3}{2S} \pi \nu Z_{1/2} (\beta L') \theta^{1/2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{S^2} 45 [Z_{1/2} (\beta L')]^2 \theta^3 \right\}, \quad (16)$$

$$K_1^0 = \frac{1}{4!} \delta I \gamma_{000} S^4, \quad L' = \mu H^z, \quad \theta = \frac{T}{2\pi T_c}, \quad Z_n(x) = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-n} e^{-jx}, \quad \nu = \frac{a^2}{v^{1/3}}.$$

Член с  $\theta^3$  в выражении для  $F_A$  представляет спин-волновое взаимодействие (рассеяние двух спиновых волн). Члены в выражении (14) оператора  $\mathcal{H}$ , описывающие рассеяние трех и четырех спиновых волн, дают в свободную энергию вклад, пропорциональный  $\theta^{1/2}$  и  $\theta^6$ , соответственно. В температурной области до  $T = 1/4 T_c$  член, описывающий спин-волновое взаимодействие, не превышает 10% (для  $s = 1$ ) и 20% (для  $s = 1/2$ ) члена, соответствующего приближению Блоха.

В заключение выражаю благодарность С. В. Тябликову за ценную дискуссию.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
19 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. В. Вонсовский, Я. С. Шур, Ферромагнетизм, М., 1948. <sup>2</sup> С. В. Тябликов, А. А. Гусев, Физ. мет. и металловед., 2, в. 3, 385 (1956). <sup>3</sup> F. J. Dyson, Phys. Rev., 102, 1217 (1956).



А. А. СОКОЛОВ и И. М. ТЕРНОВ

# О КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ В ТЕОРИИ СВЕЯЩЕГОСЯ ЭЛЕКТРОНА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 18 X 1957)

1. В настоящей работе мы хотим дать квазиклассическую интерпретацию квантовым эффектам, которые должны проявляться, согласно выводам квантовой теории, при движении ультрарелятивистского электрона в магнитном поле (<sup>1,2</sup>).

Как известно, классические уравнения, описывающие движение ультрарелятивистского электрона в синхротроне с учетом излучения, имеют вид

$$\frac{E\ddot{z}}{c^2} + \frac{\dot{E}z}{c^2} - \frac{er\dot{\varphi}H_r}{c} = -\frac{\dot{z}W^{кл}}{c^2}, \quad (1)$$

$$\frac{E\ddot{r}}{c^2} + \frac{\dot{E}r}{c^2} - \frac{Er\dot{\varphi}^2}{c^2} + \frac{er\dot{\varphi}H_z}{c} = -\frac{\dot{r}W^{кл}}{c^2}, \quad (2)$$

$$\dot{E} = \dot{E}^{вн} - W^{кл}, \quad (3)$$

где  $r, z, \varphi$  — цилиндрические координаты;  $H_z = Br^{-q}$ ,  $H_r = -qzBr^{-(q+1)}$  — составляющие напряженности магнитного поля;  $q$  — показатель спадания магнитного поля ( $0 < q < 1$ ). В классическом случае для энергии излучения будем иметь выражение

$$W^{кл} = \frac{R^2}{\rho^2} \overline{W}^{кл}, \quad \overline{W}^{кл} = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{R^2} \left( \frac{E}{m_0 c^2} \right)^4, \quad (4)$$

где  $\overline{W}^{кл}$  — средняя энергия излучения, которая не зависит от координаты  $x = r - R$  бетатронных колебаний, а радиус мгновенной равновесной орбиты  $R$  и радиус кривизны  $\rho$  могут быть найдены из равенства

$$E = eBR^{1-q} = eBr^{-q}\rho. \quad (5)$$

Отсюда в линейном приближении находим

$$\rho \cong R + qx. \quad (6)$$

Выражение для энергии, получаемой электроном от ускоряющего устройства (основная гармоника), в линейном приближении фазовых колебаний может быть представлено в виде

$$\dot{E}^{вн} = \frac{cV_0}{2\pi r} \sin(\varphi - \omega_0 t) = \frac{cV_0}{2\pi r} (\sin \varphi_0 + \psi \cos \varphi_0), \quad (7)$$

где  $V_0/e$  — амплитуда потенциала на ускоряющем промежутке;  $\omega_0$  — круговая частота высокочастотного поля, связанная с радиусом синхротронной равновесной орбиты соотношением  $R_0 = c/\omega_0$ . Здесь  $\omega_0 t + \varphi_0$  характеризует равномерное вращение электрона, а  $\psi = \varphi - \omega_0 t - \varphi_0$  содержит только колебательную часть.

Учитывая последние соотношения, мы вместо (1)–(3) будем иметь (в линейном приближении):

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z} + \omega_z^2 z = -\frac{\overline{W}^{\text{кл}}}{E} \dot{z}; \quad (8)$$

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_r^2 x = -\frac{\overline{W}^{\text{кл}}}{E} \dot{x} - \ddot{R} - \frac{\dot{x}\dot{R}}{R}, \quad (9)$$

$$r\dot{E} = (1-q)E \left( \dot{R} + \frac{x\dot{R}}{R} \right) = \frac{V_0 c}{2\pi} (\sin \varphi_0 + \psi \cos \varphi_0) - rW^{\text{кл}}, \quad (10)$$

где  $\omega_z = \sqrt{q} \frac{c}{R}$ ,  $\omega_r = \sqrt{1-q} \frac{c}{R}$ . Исключая из правой части (9) величину  $\ddot{R} + \dot{x}\dot{R}/R$ , мы найдем для описания радиальных бетатронных колебаний уравнение

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_r^2 x = -\frac{q}{1-q} \frac{\overline{W}^{\text{кл}}}{E} \dot{x}, \quad (11)$$

т. е. при введении непрерывной силы трения в теории бетатронных колебаний наряду с «малым» коэффициентом затухания  $\gamma = \dot{E}/E$  следует учитывать также и большие коэффициенты затухания (3–5)

$$\Gamma_z = \frac{\overline{W}^{\text{кл}}}{E} \ll \gamma, \quad \Gamma_r = \frac{q}{1-q} \Gamma_z. \quad (12)$$

Вводя координату  $X = R - R_0$ , связанную с фазой  $\psi$  при помощи соотношения  $X = -\frac{R_0^2}{c} \dot{\psi}$ , и учитывая, что  $\overline{W}^{\text{кл}} = \left( \frac{R}{R_0} \right)^{2-4q} W_0$  ( $W_0$  соответствует  $R = R_0$ ), мы получаем следующее уравнение для определения фазовых колебаний:

$$\ddot{\psi} + \Gamma \dot{\psi} + \Omega^2 \psi = -\frac{c}{(1-q)R_0^2 E_0} \left( \frac{cV_0 \sin \varphi_0}{2\pi} - R_0 W_0 \right) = 0, \quad (13)$$

где точка равновесной фазы должна быть найдена из уравнения

$$\frac{cV_0}{2\pi R_0} \sin \varphi_0 = W_0; \quad (14)$$

круговая частота медленных синхротронных колебаний равна

$$\Omega = \sqrt{\frac{cV_0 \cos \varphi_0}{2\pi(1-q)R_0^2 E_0}} = \sqrt{\frac{cW_0 \text{ctg} \varphi_0}{(1-q)R_0 E_0}} \ll \omega_r; \quad (15)$$

$\Gamma = \frac{3-4q}{1-q} \frac{W_0}{E} \sim \Gamma_r$  — «большой» коэффициент затухания синхротронных колебаний.

2. Как известно, при излучении светящегося электрона необходимо оценить влияние фактора дискретности излучения, так как, согласно квантовой теории, на один оборот излучается сравнительно небольшое число квантов  $N \sim \alpha \frac{E}{m_0 c^2}$  (2) особенно когда  $E < E_{\text{лк}}$ .

Для описания дискретного характера излучения введем флуктуационную силу

$$F_{\text{флукт}} = -\frac{v}{c^2} \sum_i \left\{ \frac{R}{\rho} \varepsilon \delta(t - t_i) - \frac{R^2}{\rho^2} \overline{W}^{\text{кл}} \right\}. \quad (16)$$

Введение флуктуационной силы формально эквивалентно тому, что в уравнениях (8), (9), (10) следует сделать замену величин по схеме ( $v$  — но-

мер излучаемой гармоник):

$$\begin{aligned}\bar{W}^{\text{кл}} &\rightarrow \sum_i \bar{\varepsilon} \delta(t - t_i) = \sum_i \hbar \frac{c}{R} \gamma \delta(t - t_i), \\ W^{\text{кл}} &\rightarrow \frac{R}{\rho} \sum_i \bar{\varepsilon} \delta(t - t_i) = \sum_i \left(1 - q \frac{x}{R}\right) \hbar \frac{c}{R} \gamma \delta(t - t_i).\end{aligned}\quad (17)$$

Тогда эти уравнения принимают вид

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z} + \omega_z^2 z = - \sum_i \frac{\dot{z}}{E} \bar{\varepsilon} \delta(t - t_i) = - \sum_i \frac{c \cos \theta}{E} \bar{\varepsilon} \delta(t - t_i); \quad (18)$$

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_r^2 x = - \sum_i \frac{\dot{x}}{E} \bar{\varepsilon} \delta(t - t_i) - \ddot{R} - \frac{\dot{x}\dot{R}}{R}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned}r\dot{E} &= (1 - q) E \left( \dot{R} + \frac{x\dot{R}}{R} \right) = \frac{cV_0}{2\pi} (\sin \varphi_0 + \psi \cos \varphi_0) - \\ &- \sum_i R \bar{\varepsilon} c \left[ 1 + (1 - q) \frac{x}{R} \right] \delta(t - t_i).\end{aligned}\quad (20)$$

Уравнение (18) характеризует аксиальные колебания с учетом квантовых флуктуаций.

Для того чтобы получить окончательные уравнения для радиальных колебаний, мы должны в правую часть (19) вместо  $\ddot{R} + \frac{\dot{x}\dot{R}}{R}$  подставить значение из (20), отбросив при этом члены, пропорциональные  $\psi$ . Тогда находим:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_r^2 x = \frac{R}{E(1-q)} \frac{d}{dt} \sum_i \bar{\varepsilon} \delta(t - t_i). \quad (21)$$

Заметим, что энергия флуктуационного излучения обратно пропорциональна  $\rho$  <sup>(6)</sup>, а не  $\rho^2$ , как в классическом случае. Однако следует учесть, что вероятность перехода также обратно пропорциональна  $\rho$ :

$$\omega(\nu, t_i) = \frac{R}{\rho} \bar{\omega}(\nu, t_i), \quad (22)$$

где

$$\bar{\omega}(\nu, t_i) = \frac{e^2}{\pi V^3 c \hbar} \frac{c}{R} \left( \frac{m_0 c^2}{E} \right)^2 \int_{\nu_{\text{изл}}(m_0 c^2/E)}^{\infty} K_{\nu_{\text{изл}}}(\xi) d\xi. \quad (23)$$

Поэтому при переходе к непрерывному излучению мы вновь получаем классическую формулу

$$\lim_{\Delta t_i \rightarrow 0} \sum_i \bar{\varepsilon} \delta(t - t_i) = \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty \frac{R}{\rho} \bar{\varepsilon} \frac{R}{\rho} \bar{\omega}(\nu, t_i) \delta(t - t_i) dt_i = \left( \frac{1R}{\rho} \right)^2 \bar{W}^{\text{кл}}. \quad (24)$$

Точно так же «большие» коэффициенты затухания могут быть получены предельным переходом от квантовых флуктуационных сил к непрерывному излучению:

$$\begin{aligned}\lim_{\Delta t_i \rightarrow 0} \frac{R}{E(1-q)} \frac{d}{dt} \sum_i \bar{\varepsilon} \delta(t - t_i) &= \\ &= \frac{R}{E(1-q)} \frac{d}{dt} \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty \bar{\varepsilon} \left( 1 - \frac{qx}{R} \right) \bar{\omega} \delta(t - t_i) dt_i = - \Gamma_r \dot{x}\end{aligned}\quad (25)$$



Для квадрата амплитуды радиальных колебаний при учете флуктуационной силы из (21) находим значение

$$a^2 = a_0^2 \exp \left[ - \int_0^t \gamma(t') dt' \right] + \frac{55}{24 V^3 (1-q)^2} \frac{e^2}{m_0 c} \frac{\hbar}{m_0 c R_0} \int_0^t \exp \left[ - \int_{t'}^t \gamma(t'') dt'' \right] \left( \frac{E(t')}{m_0 c^2} \right)^5 dt'. \quad (26)$$

Для получения формулы, приведенной в (2<sup>6</sup>), следует учесть, что

$$\exp \left[ - \int_{t'}^t \gamma(t'') dt'' \right] = \frac{E(t')}{E(t)}.$$

Для аксиальных колебаний соответствующее выражение будет примерно в  $(E/m_0 c^2)^2$  раз меньше. В работах же (3<sup>-5</sup>) предлагается, наряду с введением флуктуационной силы, действующей на бетатронные колебания, оставить также «большое» классическое значение для коэффициентов затухания ( $\Gamma_z$ ,  $\Gamma_r$ ).

Исследуем далее синхротронные колебания при наличии квантовых флуктуаций. Полагая в формуле (20)  $x = 0$  и  $X = -\frac{R_0^2}{c} \dot{\psi}$ , найдем

$$R\dot{E} = -\frac{E_0 R_0^2 (1-q)}{c} \ddot{\psi} = \frac{E_0 R_0^2 (1-q) \Omega^2}{c} \psi + \frac{V_0 c \sin \varphi_0}{2\pi} - \sum_i \hbar c \delta(t - t_i). \quad (27)$$

Учитывая, что период синхротронных колебаний  $T = 2\pi/\Omega \gg 2\pi/\omega_r$  много больше среднего промежутка времени  $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$  между двумя последовательными актами излучения, мы можем выражение (27) усреднить по промежутку времени  $\Delta t$ , удовлетворяющему условию  $\Delta t_i \ll \Delta t \ll T$ . Тогда для фазовых колебаний получим классическое уравнение, причем флуктуационная квантовая сила перейдет в силу трения с «большим» коэффициентом затухания  $\Gamma^*$ . Это связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что фазовые колебания обусловлены изменением полной энергии, на которую квантовые эффекты должны влиять лишь при очень больших значениях  $E \sim E_{1/2}$  (1), в то время как действие флуктуационной силы на радиальные бетатронные колебания должно проявляться при сравнительно низких энергиях  $E \sim E_{1/6}$  (2).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
14 X 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Соколов, Н. П. Клепиков, И. М. Тернов, ЖЭТФ, **24**, 249 (1953).  
<sup>2</sup> А. А. Соколов, И. М. Тернов, ЖЭТФ, **25**, 698 (1953); ДАН, **97**, 823 (1954).  
<sup>3</sup> А. А. Коломенский, А. Н. Лебедев, CERN, Symposium, **1**, Geneva, 1956, p. 447. <sup>4</sup> M. S. Livingston, CERN, Symposium, **1**, Geneva, 1956, p. 439.  
<sup>5</sup> I. Henry, Phys. Rev., **106**, 1057 (1957). <sup>6</sup> А. Н. Матвеев, ДАН, **107**, 671 (1956).  
<sup>7</sup> M. Sands, Phys. Rev., **97**, 470 (1955). <sup>8</sup> А. Н. Матвеев, Nuovo Cim., **5**, 1782 (1957).

\* В работах (3, 7, 8), посвященных фазовым колебаниям, учитывается и флуктуационная сила, и «большой» коэффициент затухания.

П. С. ЛИНЕЙКИН

# К ДИНАМИКЕ БАРОКЛИННОГО СЛОЯ В ОКЕАНЕ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 2 VIII 1957)

При формировании океанических течений важную роль играет эффект изменения параметра Кориолиса  $f$  вдоль меридиана. Распространение теории ветровых течений, предложенной автором ранее (<sup>1</sup>), на случай циркуляции планетарного масштаба требует поэтому существенных видоизменений в основах расчета и соответственно в значениях количественных характеристик исследуемых процессов. Здесь мы ограничимся лишь вопросом об определении характерного масштаба глубины проникновения градиентно-конвекционных течений в океане.

Пусть поле плотности морской воды определяется функцией

$$\rho = \rho_*(z) + \rho_0 \delta(x, y, z), \quad (1)$$

где  $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_*(z)$  соответствует известному устойчивому распределению плотности;  $\delta$  — безразмерная (по предположению малая) величина возмущения, вызванного действием ветра. Уравнения гидродинамики и турбулентной диффузии водных масс для установившегося состояния примем в виде

$$-f\rho_0 v = T(u) - \frac{\partial p}{\partial x}, \quad f\rho_0 u = T(v) - \frac{\partial p}{\partial y}, \quad g\rho = \frac{\partial p}{\partial z}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0; \quad (3)$$

$$\rho_0 b \Phi w = T_1(\delta), \quad (4)$$

где для краткости записи введены операторы

$$T = \mu_x \Delta + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_z \frac{\partial}{\partial z} \right); \quad T_1 = \mu_x \Delta + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu_z \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (5)$$

причем  $\Phi(z) = \frac{1}{\rho_0 b} \frac{d\rho_*}{dz}$  есть известная функция ( $b = \max \frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho_*}{dz}$ ). Выберем систему координат так, чтобы ось  $OX$  была направлена на восток,  $OY$  — на север, а ось  $OZ$  — по вертикали вниз.

Введем безразмерные величины

$$\bar{x} = \frac{x}{L}, \quad \bar{y} = \frac{y}{L}, \quad \bar{z} = \frac{z}{h}, \quad \bar{\mu} = \frac{\mu_z}{\mu_0} \quad (\mu_0 = \mu_z(z=0)), \quad (6)$$

а также параметры

$$a = \frac{g\rho\beta b h^4}{\mu_0 L f^2}, \quad s = \frac{2g\beta b h^2}{L f^3}, \quad c = \frac{g b h^2}{L^2 f^2}, \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{\mu_0}{\rho_0 f h^2}, \quad \tau = \frac{\mu_x h^2}{\mu_0 L^2}$$

и безразмерные операторы

$$\bar{T} = \frac{h^2}{\mu_0} T = \tau \Delta_{\bar{x}, \bar{y}} + \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \left( \bar{\mu} \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \right), \quad \bar{T}_1 = \frac{h^2}{\mu_0} T_1 = \tau \Delta_{\bar{x}, \bar{y}} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \left( \bar{\mu} \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \right). \quad (8)$$

Далее будем полагать приближенно

$$f = f_0 = \text{const}, \quad \beta = \frac{df}{dy} = \beta_0 = \text{const}, \quad (9)$$

$$\bar{T}\left(\frac{1}{f} \varphi\right) = \frac{1}{f} \bar{T}(\varphi), \quad \bar{T}\left(\frac{\beta}{f} \varphi\right) = \frac{\beta}{f} \bar{T}(\varphi).$$

Пользуясь соотношением для дивергенции горизонтальных составляющих скорости, вытекающим из уравнений (2), и комбинируя его с соответствующим выражением для дивергенции из (3) и (4), нетрудно показать, что вспомогательная функция

$$\omega(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = \int_{\infty}^{\bar{z}} \delta d\bar{z} \quad (10)$$

довлетворяет линейному уравнению в частных производных:

$$[1 + \alpha^2 \bar{T}^2]^2 \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \frac{\bar{T}_1\left(\frac{\partial \omega}{\partial \bar{z}}\right)}{\Phi(\bar{z})} - a \frac{\partial \omega}{\partial \bar{x}} - s \bar{T} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \bar{y}}\right) +$$

$$+ a \alpha^2 \bar{T}^2 \left(\frac{\partial \omega}{\partial \bar{x}}\right) + c [1 + \alpha^2 \bar{T}^2] \bar{T} \Delta \omega = 0. \quad (11)$$

Для оценки порядка различных входящих сюда величин будем отпираться от следующих числовых значений параметров задачи

$$f = 10^{-4} \frac{1}{\text{сек}}, \quad \beta = 1,6 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\text{см} \cdot \text{сек}}, \quad b = 5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{см}},$$

$$\mu_0 = 5 \cdot 10^2 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек}}, \quad \mu_x = 10^6 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек}}, \quad \varepsilon = 0,1.$$

При этом характерные масштабы длин по вертикали и горизонтали пусть будут:  $h = 100$  м,  $L = 1000$  км. Тогда имеем:

$$a = 1,6 \cdot 10^{-2}, \quad s = 1,6 \cdot 10^{-3}, \quad c = 5 \cdot 10^{-3}, \quad \tau = 2 \cdot 10^{-5}, \quad \alpha = 5 \cdot 10^{-2}.$$

Ограничиваясь отысканием медленно затухающих с глубиной решений уравнения (11), для которых результатами применения оператора  $\alpha^2 \bar{T}$  можно пренебречь, и полагая для глубоких слоев океана  $\bar{\mu}(\bar{z}) = \text{const} (\sim 0,01)$   $\Phi(\bar{z}) = \text{const} (\sim 2 \cdot 10^{-4})$ , получим вместо (11)

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2} \left( \tau \Delta + \varepsilon \bar{\mu} \frac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2} \right) \omega - a \frac{\partial \omega}{\partial \bar{x}} -$$

$$- s \left( \tau \Delta + \bar{\mu} \frac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2} \right) \frac{\partial \omega}{\partial \bar{y}} + c \left( \tau \Delta + \bar{\mu} \frac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2} \right) \Delta \omega = 0. \quad (12)$$

Рассмотрим элементарные частные решения уравнения (12) вида

$$\omega(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = \text{Re} \{ F(\bar{z}) e^{i(m\pi\bar{x} + n\pi\bar{y})} \}. \quad (13)$$

Выбирая надлежащим образом величину  $L$ , можно ограничиться при этом значениями  $m, n = 0, 1$ , так что  $m^2 + n^2 = \xi$  имеет порядок 1. Тогда из (12) следует обыкновенное дифференциальное уравнение для  $F$

$$F^{IV} - \left[ \frac{\pi^2 \xi \tau}{\varepsilon \bar{\mu}} + \frac{\pi^2 \xi \Phi c}{\varepsilon} + \frac{i \pi n s \Phi}{\varepsilon} \right] F'' -$$

$$- \left[ \frac{i \pi m a \Phi}{\varepsilon \bar{\mu}} - \frac{\pi^4 \xi^2 \tau c \Phi}{\varepsilon \bar{\mu}} - \frac{i \pi^3 \xi n \tau s \Phi}{\varepsilon \bar{\mu}} \right] F = 0. \quad (14)$$



Заметим, что слагаемые в скобках расположены здесь в убывающем порядке, причем первые члены по меньшей мере в  $10^3$  раз больше последующих.

Рассмотрим отдельно два случая.

1.  $m = 1, n = 0$ . Приближенное характеристическое уравнение для (14) имеет вид

$$k^4 - \frac{\pi^2 \tau}{\varepsilon \mu} k^2 - \frac{i \pi a \Phi}{\varepsilon \mu} = 0, \quad (15)$$

откуда, возвращаясь к размерным величинам, находим

$$\frac{k^2}{h^2} = \frac{\pi^2 \mu_x}{2 \varepsilon \mu_z L^2} \pm \sqrt{\frac{\pi^4 \mu_x^2}{4 \varepsilon^2 \mu_z^2 L^4} + \frac{i \pi g \rho \beta b \Phi}{\varepsilon \mu_z L f^2}}. \quad (16)$$

Принимая указанные выше значения параметров, получим четыре значения для  $k$ :

$$k_{1,2} = \pm (0,14 - 0,17i), \quad k_{3,4} = \pm (0,46 + 0,05i).$$

Согласно (13) находим два элементарных решения  $\omega(\bar{x}, \bar{z})$ , из которых первое значительно медленнее затухает с глубиной:

$$\begin{aligned} \omega_1(\bar{x}, \bar{z}) &= e^{-0,14\bar{z}} \cos(\pi\bar{x} + 0,17\bar{z}), \\ \omega_3(\bar{x}, \bar{z}) &= e^{-0,46\bar{z}} \cos(\pi\bar{x} - 0,05\bar{z}). \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь характерно появление сдвига фазы возмущения с глубиной.

Если определить глубину бароклинности  $H$  требованием затухания скорости течений и возмущения в поле плотности при погружении на глубину  $H$  в  $e^{-\pi} \sim 0,043$  раз <sup>(1)</sup>, то выражение для  $\omega_1$  дает  $\bar{H} = \pi/0,14$  или же, в размерных величинах,  $H = 23h = 2300$  м.

Заметим, что если не принимать в расчет горизонтальный турбулентный обмен, т. е. положить в (16)  $\mu_x = 0$ , то для глубины бароклинности получится весьма близкое значение  $H \sim 2600$  м, причем  $H$  мало меняется при изменении  $\mu_x$  от 0 до  $10^6$  г/см·сек. Напротив, если принять для  $\mu_x$  большее значение, например  $\mu_x = 10^8$  г/см·сек, то значение  $H$  возрастет в 7—8 раз.

2.  $m = 0, n = 1$ . Этот случай служит моделью зонального поля напряжений ветра над океаном. Характеристическое уравнение для (14) имеет вид:

$$k^4 - \frac{\pi^2 \tau}{\varepsilon \mu} k^2 + \frac{\pi^4 \tau c \Phi}{\varepsilon \mu} = 0. \quad (18)$$

Отсюда находим показатель затухания возмущений с глубиной  $k = \pi \sqrt{c \Phi}$  и соответствующее значение  $\bar{H} = \pi/k = 1/\sqrt{c \Phi}$ , или, в размерных величинах:

$$H = \frac{L f}{\sqrt{g b \Phi}}. \quad (19)$$

Это выражение совпадает с найденным нами ранее <sup>(1)</sup> без учета изменения  $\bar{f}$  в зависимости от географической широты места. Однако числовое значение  $H$  при выбранных здесь значениях параметров ( $H = 10^5$  м) является чрезмерно большим и не может служить реальной характеристикой глубины проникновения течений в океане. По-видимому, важную роль в данном случае играет стесняющее влияние берегов океана, которое не принималось во внимание в этой работе.

Разумеется, возможны возражения против принятых нами значений параметров задачи. Однако при современном состоянии знаний о турбулент-

ности в глубоких слоях океана мы не в состоянии достаточно надежно оценить величины  $\varepsilon$ ,  $\mu_z$  и  $\mu_x$ . Что касается последней, то надо полагать, что она существенно зависит от степени неоднородности поля напряжений ветра и сами по себе размеры области океана не определяют еще значения  $\mu_x$ .

Примечание при корректуре. После того как эта работа была представлена к печати, океанографы-теоретики Стоммел и Веронис (США) сообщили автору о предстоящем появлении их статьи (H. Stommel, G. Veronis, Steady Convective Motion in a Horizontal Layer of Fluid Heated Uniformly from Above and Cooled Non-uniformly from Below, *Tellus*, 9, № 3 (1957)), где содержатся весьма близкие в некоторых отношениях результаты, найденные без учета горизонтальной турбулентной диффузии. Автор пользуется случаем поблагодарить доктора Стоммела и доктора Верониса за их любезное сообщение.

Государственный океанографический  
институт

Поступило  
1 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. С. Линейкин, Основные вопросы динамической теории бароклинного слоя моря, Л., 1957.

А. С. САРКИСЯН

# К ВОПРОСУ О НЕСТАЦИОНАРНЫХ ВЕТРОВЫХ ТЕЧЕНИЯХ В БАРОКЛИННОМ ОКЕАНЕ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 20 VII 1957)

Задача о неустановившихся ветровых течениях в бароклинном океане имеет очень важное значение в динамической океанологии. Среди исследований, посвященных этому вопросу, большой интерес представляют работы П. С. Линейкина (1-3), хотя в них основная задача решена для некоторых частных случаев.

В настоящей работе мы предлагаем иную постановку задачи, а именно, пытаемся учитывать бароклинность, оставаясь в основном в рамках теории Экмана. При этом мы пользуемся уравнением диффузии плотности (1). Ниже покажем, что такая постановка позволяет в общем случае свести задачу к решению одного интегро-дифференциального уравнения, связывающего аномалии поля давления океана с аномалиями атмосферного давления на уровне моря.

Исходим из следующей системы упрощенных уравнений:

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial t} - \nu \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z_1^2} - 2\omega \cos \theta v_\lambda = -\frac{1}{a\rho} \frac{\partial P_1}{\partial \theta}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial v_\lambda}{\partial t} - \nu \frac{\partial^2 v_\lambda}{\partial z_1^2} + 2\omega \cos \theta v_\theta = -\frac{1}{a\rho \sin \theta} \frac{\partial P_1}{\partial \lambda}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial v_{z_1}}{\partial z_1} + \frac{1}{a \sin \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta v_\theta + \frac{\partial v_\lambda}{\partial \lambda} \right) = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial P_1}{\partial z_1} = \rho g; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{v_\lambda}{a \sin \theta} \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} + \frac{v_\theta}{a} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} + v_{z_1} \frac{\partial \rho}{\partial z_1} = \nu \frac{\partial^2 \rho}{\partial z_1^2}. \quad (5)$$

Приняты обозначения:  $v_\theta, v_\lambda, v_{z_1}$  — составляющие скорости течения по осям  $\theta, \lambda, z_1$ ;  $P_1$  — давление;  $\rho$  — плотность жидкости;  $\nu$  — кинематический коэффициент вертикального перемешивания;  $\omega$  — угловая скорость вращения Земли;  $a$  — средний радиус Земли;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $\theta$  — дополнение широты;  $\lambda$  — долгота, направленная с запада на восток; ось  $z_1$  направлена вертикально вниз;  $t$  — время.

Ранее показано (4), что в уравнениях (1), (2) можно пренебречь членами  $\partial v_\theta / \partial t, \partial v_\lambda / \partial t$ . Упростим также правые части этих уравнений, заменяя в них плотность  $\rho$  ее средним значением  $\rho_0$ . Далее обозначим

$$P = P_1 - \rho_0 g z_1, \quad z = z_1/h,$$

где  $h = \sqrt{\nu/\omega \cos \theta}$ . Тогда, используя еще уравнение гидростатики (4),



придем к системе

$$\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} + 2v_\lambda = \frac{1}{\omega a \rho_0 \cos \theta} \frac{\partial P}{\partial \theta}; \quad (1')$$

$$\frac{\partial^2 v_\lambda}{\partial z^2} - 2v_\theta = \frac{1}{\omega a \rho_0 \cos \theta \sin \theta} \frac{\partial P}{\partial \lambda}; \quad (2')$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{h}{a \sin \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta v_\theta + \frac{\partial v_\lambda}{\partial \lambda} \right) = 0; \quad (3')$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial t \partial z} + \frac{v_\lambda}{a \sin \theta} \frac{\partial^2 P}{\partial \lambda \partial z} + \frac{v_\theta}{a} \frac{\partial^2 P}{\partial \theta \partial z} + \frac{v_z}{h} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \frac{v}{h^2} \frac{\partial^3 P}{\partial z^3}. \quad (5')$$

Тангенциальное давление ветра на поверхности океана выражаем, как и ранее (см., например, (5)), через атмосферное давление на уровне моря.

Граничными условиями по оси  $z$  для поля скоростей являются: при  $z = 0$

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial z} = \frac{1}{2\omega a \rho_0 \cos \theta} \sqrt{\frac{v'}{v}} \left( \frac{\partial P_0}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial P_0}{\partial \lambda} \right); \quad (6)$$

$$\frac{\partial v_\lambda}{\partial z} = \frac{1}{2\omega a \rho_0 \cos \theta} \sqrt{\frac{v'}{v}} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial P_0}{\partial \lambda} - \frac{\partial P_0}{\partial \theta} \right); \quad (7)$$

$$v_z = -\frac{\partial \zeta}{\partial t}; \quad (8)$$

при  $z = \infty$

$$v_\theta, \quad v_\lambda \text{ ограничены,} \quad (9)$$

где  $\zeta$  — возвышение точек свободной поверхности океана относительно их положения в покое;  $P_0(\theta, \lambda, t)$  — атмосферное давление на уровне моря;  $v'$  — кинематический коэффициент вертикального перемешивания воздуха. На вопросе об остальных начальных и граничных условиях мы остановимся ниже.

Из уравнений (1') и (2') с учетом граничных условий (6), (7) и (9) легко получаем

$$v_\theta + i v_\lambda = \frac{1}{2(1+i)} \left[ \int_0^z e^{(z-s)(1+i)} G ds - \int_0^z e^{(s-z)(1+i)} G ds + \int_{-\infty}^0 e^{-(z+s)(1+i)} G ds \right] + \\ + \frac{1}{2\omega a \rho_0 \cos \theta} \sqrt{\frac{v'}{v}} \left[ i \left( \frac{\partial P_0}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial P_0}{\partial \lambda} \right) - \left( \frac{\partial P_0}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial P_0}{\partial \lambda} \right) \right] e^{-(1+i)z}, \quad (10)$$

где

$$G = \frac{1}{\omega a \rho_0 \cos \theta} \left( \frac{\partial P}{\partial \theta} + \frac{i}{\sin \theta} \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right). \quad (11)$$

Затем при помощи (10), (3') и (8) приходим к формуле

$$v_z = -\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{h}{4a^2 \rho_0 \omega \cos \theta} \int_0^z \left[ \int_{-\infty}^{s_1} g_1(s-s_1) \Delta P ds - \right. \\ \left. - \int_0^s g_1(s_1-s) \Delta P ds + \int_{-\infty}^0 g_1(s+s_1) \Delta P ds \right] ds_1 + \\ + \frac{h \operatorname{tg} \theta}{4a^2 \rho_0 \omega \cos \theta} \int_0^z \left\{ \int_{-\infty}^{s_1} \left[ g_1(s-s_1) \frac{\partial P}{\partial \theta} + g_2(s-s_1) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right] ds - \right. \\ \left. - \int_0^{s_1} \left[ g_1(s_1-s) \frac{\partial P}{\partial \theta} + g_2(s_1-s) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right] ds + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \int_{-\infty}^0 \left[ g_1(s + s_1) \frac{\partial P}{\partial \theta} + g_2(s + s_1) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right] ds \Big\} ds_1 + \\
& + \frac{h}{2\omega a^2 \rho_0 \cos \theta} \sqrt{\frac{v'}{v}} \Delta P_0 \int_0^z \sin s e^{-s} ds,
\end{aligned} \quad (12)$$

где

$$g_1(x) = (\cos x - \sin x) e^{-x}; \quad (13)$$

$$g_2(x) = (\cos x + \sin x) e^{-x}; \quad (14)$$

$$\Delta \varphi = \frac{1}{\sin \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \lambda^2} \right). \quad (15)$$

При известном поле  $P(\theta, \lambda, z, t)$  находим  $\rho$  из (4), а  $\zeta$  по формуле

$$\zeta = \frac{h}{\rho_0} \int_{-\infty}^0 (\rho - \rho_0) ds, \quad (16)$$

получаемой из (4) с использованием граничного условия  $P|_{z=-\infty} = 0$ ; остальные искомые величины определяются по формулам (10) и (12). Следовательно, задача сведена к отысканию  $P$ . Дифференциальное уравнение для  $P$  выводится следующим образом: подставим выражения  $v_\theta, v_\lambda, v_z$  из (10) и (12) в (5'); после этого, отбрасывая член  $\frac{1}{h} \frac{\partial \zeta}{\partial t} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2}$  по сравнению с  $\frac{\partial^2 P}{\partial t \partial z}$ , получаем сложное нелинейное интегро-дифференциальное уравнение, позволяющее в принципе по известному полю  $P_0(\theta, \lambda, t)$  найти  $P(\theta, \lambda, z, t)$  при помощи современной вычислительной техники. Ввиду громоздкости этого уравнения выпишем лишь его упрощенный вариант.

Рассмотрим случай безбрежного океана и представим искомые и заданные гидродинамические характеристики  $\varphi$  в виде суммы зональной составляющей  $\bar{\varphi}(\theta, z, t)$  и малых незональных отклонений  $\varphi'(\theta, \lambda, z, t)$ , т. е.  $\varphi = \bar{\varphi} + \varphi'$ . Линеаризируя и упрощая уравнение (5), преобразуем его к виду

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} + \frac{\gamma}{h} v'_z = \frac{v}{h^2} \frac{\partial^2 \rho'}{\partial z^2}, \quad (17)$$

где  $\gamma = \partial \bar{\rho} / \partial z$ , откуда после подстановки значений  $\rho', v'_z$ , выраженных через  $P'$ , и некоторых несущественных упрощений получим для незональных возмущений  $P'(\theta, \lambda, z, t)$  уравнение

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2 P'}{\partial t \partial z} + \frac{\gamma}{4a^2 \rho_0 \omega \cos \theta} \left[ \int_0^z \left[ \int_{-\infty}^{s_1} g_1(s - s_1) \Delta P' ds - \int_0^{s_1} g_1(s_1 - s) \Delta P' ds + \right. \right. \\
& + \left. \int_{-\infty}^0 g_1(s_1 + s) \Delta P' ds \right] ds + \frac{\gamma}{4a^2 \rho_0 \omega \cos^2 \theta} \left[ \int_0^z \left[ \int_{-\infty}^{s_1} g_2(s - s_1) \frac{\partial P'}{\partial \lambda} ds - \right. \right. \\
& - \left. \int_0^{s_1} g_2(s_1 - s) \frac{\partial P'}{\partial \lambda} ds + \int_{-\infty}^0 g_2(s + s_1) \frac{\partial P'}{\partial \lambda} ds \right] ds_1 + \\
& + \frac{g\gamma}{2a^2 \rho_0 \omega \cos \theta} \sqrt{\frac{v'}{v}} \Delta P_0 \int_0^z \sin s e^{-s} ds = \frac{v}{h^2} \frac{\partial^2 P'}{\partial z^2}.
\end{aligned} \quad (18)$$

Граничными условиями для  $P'$  по оси  $z$  являются:  
при  $z = 0$

$$P' = P'_0; \quad (19)$$

при  $z = \infty$

$$P' = \frac{\partial P'}{\partial z} = 0. \quad (20)$$

Заметим, что в (18), так же как и в (12), члены с первыми производными искомой функции  $P$  ( $P'$ ) обусловлены изменением параметра Кориолиса с широтой. В то же время мы пренебрегли  $\beta$ -эффектом тех членов, которые являются множителями при заданном поле  $P_0$  ( $P'_0$ ).

Если океан считать бесконечным по горизонтали, то при конкретных расчетах можно взять  $P'_0$  из данных наблюдений и считать, что вне акватории данного океана  $P'_0 = 0$ . Расчеты рельефа свободной поверхности северной половины Атлантического <sup>(4)</sup> и Тихого <sup>(5)</sup> океанов показали, что такой учет граничных условий по  $\theta$  и  $\lambda$  дает удовлетворительные результаты вне пределов узкой прибрежной полосы. В отличие от работ <sup>(1-3)</sup> в предлагаемой нами схеме сложным и трудоемким является лишь расчет поля  $P(\theta, \lambda, z, t)$ , после чего очень просто получают все остальные искомые гидродинамические характеристики по формулам (4), (10), (12), (16).

Институт прикладной геофизики  
Академии наук СССР

Поступило  
20 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. С. Линейкин, ДАН, 101, № 3 (1955). <sup>2</sup> П. С. Линейкин, ДАН, 106, № 1 (1956). <sup>3</sup> П. С. Линейкин, Основные вопросы динамической теории бароклинного слоя моря, 1957. <sup>4</sup> А. С. Саркисян, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 8 (1957). <sup>5</sup> А. С. Саркисян, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 6 (1956). <sup>6</sup> А. С. Саркисян, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 5 (1957).



М. Л. ЦЕТЛИН

# МАТРИЧНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА И СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОННО-ИМПУЛЬСНЫХ И РЕЛЕЙНО-КОНТАКТНЫХ (НЕПРИМИТИВНЫХ) СХЕМ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 19 VII 1957)

Различные методы исследования релейно-контактных схем были предложены М. А. Гавриловым <sup>(1)</sup>, Д. А. Хуффманом <sup>(2)</sup> и В. И. Шестаковым <sup>(3,4)</sup>. В настоящей заметке развит матричный метод анализа и синтеза так называемых непримитивных схем, допускающих реализацию как релейно-контактными, так и электронно-импульсными схемами.

1. Рассмотрим электрическую схему  $Q$ , имеющую  $n + s$  входных шин  $x^1, \dots, x^{n+s}$  и  $p + s$  выходных шин  $f^1, \dots, f^{p+s}$ , каждая из которых в любой фиксированный момент времени  $t$  ( $t = 1, 2, \dots$ ) может находиться в одном из двух состояний, различающихся, в зависимости от способа физической реализации схемы, наличием или отсутствием импульса напряжения в момент  $t$ , тем или иным уровнем напряжения, размыканием или замыканием контактов управляемого данной шиной реле и т. д. Одному из этих состояний (возбужденному) приписывается число 1, другому — число 0, так что, если, например, в момент  $t$  возбуждены только  $i$ -я входная и  $k$ -я выходная шины, то  $x_t^i = f_t^k = 1$  и  $x_t^j = 0$  при  $j \neq i$ ,  $f_t^l = 0$  при  $l \neq k$ .

Схема называется примитивной, если набор  $X_t$  величин  $x_t^1, \dots, x_t^{n+s}$ , определяющих состояния входных шин схемы, полностью определяет состояния выходных шин схемы, т. е. набор  $F_t = (f_t^1, \dots, f_t^{p+s})$ , иными словами, если имеют место соотношения

$$f_t^i = f^i(x_t^1, \dots, x_t^{n+s}), \quad i = 1, 2, \dots, p + s. \quad (1)$$

Функции (1) могут быть реализованы как контактными схемами, что впервые показано В. И. Шестаковым <sup>(5)</sup>, так и электронно-импульсными схемами (см., например, <sup>(6,7)</sup>).

Введем теперь обратные связи с единичной задержкой времени, положив

$$x_{t+1}^{n+i} = f_t^{p+i}, \quad i = 1, 2, \dots, s, \quad (2)$$

т. е. отождествим состояние входной шины  $x^{n+i}$  в момент  $t+1$  с состоянием выходной шины  $f^{p+i}$  в момент  $t$ . Обозначим  $x_{t+1}^{n+i} = \varphi_t^i$ .

Назовем непримитивной схему  $P$ , полученную из схемы  $Q$  введением обратных связей с задержкой (рис. 1 \*). Из уравнений примитивной схемы (1) и обратных связей (2) могут быть получены уравнения непримитивной схемы

$$\begin{aligned} f_{t+1}^i &= f^i(x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n, \varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s), \quad i = 1, 2, \dots, p; \\ \varphi_{t+1}^j &= f^j(x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n, \varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s), \quad j = 1, 2, \dots, s. \end{aligned} \quad (3)$$

\* На рис. 1 заштрихованными прямоугольниками изображены линии задержки.

По уравнениям (3) вход схемы в момент  $t + 1$ , т. е. набор  $X_{t+1} = (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n)$ , и состояние схемы в тот же момент, т. е. набор  $\Phi_t = (\varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s)$ , полностью определяют выход схемы в момент  $t + 1$  и состояние схемы в момент  $t + 2$ , т. е. наборы  $F_{t+1} = (f_{t+1}^1, \dots, f_{t+1}^p)$  и  $\Phi_{t+1} = (\varphi_{t+1}^1, \dots, \varphi_{t+1}^s)$ .

Заметим, что уравнения схем, в которых используются временные задержки, кратные единичной, могут быть приведены к виду (3) применением дополнительных функций  $\varphi$ .

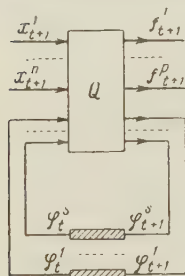


Рис. 1

Реализация обратных связей с временной задержкой может быть осуществлена применением электромагнитных или электронных реле с единичным временем срабатывания, различного рода линий задержки, триггеров и т. п.

Остановимся несколько подробнее на триггерной схеме (8), управляемой импульсами, поступающими или не поступающими одновременно на обе сетки (или оба катода). Ее состояния удовлетворяют уравнению

$$\varphi_{t+1} = \bar{\varphi}_t y_{t+1} \vee \varphi_t \bar{y}_{t+1}, \quad (4)$$

где  $\varphi_t$  — функция состояния триггера в момент  $t + 1$ , равная 1, если заперт левый триод, и равная 0, если левый триод отперт. Величина  $y_{t+1}$  принимает значение 1 в случае наличия импульса в момент  $t + 1$  и значение 0 в случае отсутствия импульса; черта над буквой означает логическое отрицание, знак  $\vee$  означает логическое сложение.

Реле и линии задержки могут быть заменены триггерами с единичным временем срабатывания. В самом деле, любое из уравнений второй строки (3) принимает вид (4), если положить

$$y_{t+1}^i = \bar{\varphi}_t^i \varphi_t^i (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n, \varphi_t^1, \dots, \varphi_t^{i-1}, 0, \varphi_t^{i+1}, \dots, \varphi_t^s) \vee \varphi_t^i \bar{\varphi}_t^i (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n, \varphi_t^1, \dots, \varphi_t^{i-1}, 1, \varphi_t^{i+1}, \dots, \varphi_t^s).$$

Функцию  $y$  можно назвать функцией переключения триггера.

2. Назовем простым вектором набор  $\tilde{\lambda} = (\tilde{\lambda}^0, \dots, \tilde{\lambda}^{2^q-1})$ , составленный из  $2^q$  координат  $\tilde{\lambda}^i$ , из которых в точности одна равна 1, а остальные суть нули. Каждому набору  $\Lambda = (\lambda^1, \dots, \lambda^q)$  из  $q$  величин  $\lambda^i$  сопоставим простой вектор  $\tilde{\lambda} = (\tilde{\lambda}^0, \dots, \tilde{\lambda}^{2^q-1})$ , у которого равна 1 координата, номер  $i$  которой при записи в двоичной арифметике имеет вид  $\lambda^q, \dots, \lambda^1$  ( $i \sim \lambda^q, \dots, \lambda^1$ ) \*.

Между элементами набора  $\lambda^j$  и координатами простого вектора  $\tilde{\lambda}^i$  имеют место соотношения \*\*.

$$\tilde{\lambda}^{\alpha_q, \dots, \alpha_1} = \prod_{j=1}^q [\lambda^j]^{\alpha_j}; \quad \lambda^j = \bigvee_{\alpha_1, \dots, \alpha_q: \alpha_j=1} \tilde{\lambda}^{\alpha_q, \dots, \alpha_1}. \quad (6)$$

В выражении (6), как и всюду ниже,  $[a]^b = ab \vee \bar{a} \bar{b}$ , т. е.  $[a]^b = 1$  при  $a = b$  и  $[a]^b = 0$  при  $a \neq b$ .

Сопоставим состоянию схемы в момент  $t + 2$ , т. е. набору  $\Phi_{t+1} = (\varphi_{t+1}^1, \dots, \varphi_{t+1}^s)$ , простой вектор состояния схемы  $\tilde{\Phi}_{t+1} = (\tilde{\varphi}_{t+1}^0, \dots, \tilde{\varphi}_{t+1}^{2^s-1})$ . При этом каждому состоянию схемы будет отнесено число — номер ненулевой координаты соответствующего простого вектора.

\* Мы пишем знаки двоичных чисел через запятую, чтобы не смешивать двоичные числа с произведениями. Чтобы отличать двоичные числа от наборов, последние заключаются в скобки.

\*\* Знак  $\prod$  — логическое произведение.

С помощью (6) и (3) нетрудно получить формулу, связывающую координаты простых векторов  $\tilde{\Phi}_{t+1}$  и  $\tilde{\Phi}_t$ :

$$\tilde{\varphi}_{t+1}^{\beta_s, \dots, \beta_1} = \bigvee_{\alpha_s, \dots, \alpha_1} \tilde{\varphi}_t^{\alpha_s, \dots, \alpha_1} a_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \beta_s, \dots, \beta_1} (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n); \quad (7)$$

$$\tilde{\Phi}_{t+1} = \tilde{\Phi}_t A(X_{t+1}).$$

Матрица состояний непримитивной схемы

$$A(X_{t+1}) = \| a_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \beta_s, \dots, \beta_1} (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n) \|$$

связана с уравнениями (3) формулой

$$a_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \beta_s, \dots, \beta_1} (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n) = \prod_{i=1}^s [\varphi^i (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n, \alpha_1, \dots, \alpha_s)]^{\beta_i}. \quad (8)$$

Из (8) непосредственно следует, что при любых фиксированных значениях величин  $x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n$  в каждой строке матрицы  $A$  содержится в точности один элемент, равный единице, а остальные элементы суть нули. Такие матрицы мы будем называть простыми; они образуют полугруппу по умножению, определенному формулой

$$C = AB, \quad c_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \beta_s, \dots, \beta_1} = \bigvee_{\gamma_s, \dots, \gamma_1} a_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \gamma_s, \dots, \gamma_1} b_{\gamma_s, \dots, \gamma_1; \beta_s, \dots, \beta_1}. \quad (9)$$

Из (8) непосредственно следует соотношение

$$\tilde{\Phi}_t = \tilde{\Phi}_0 A(X_1) A(X_2) \dots A(X_t), \quad X_i = (x_i^1, \dots, x_i^n) \quad (i=1, \dots, t), \quad (10)$$

связывающее состояние схемы в момент  $t$  с ее начальным состоянием.

По матрице  $A(X)$  может быть однозначно восстановлена вторая группа уравнений (3) непримитивной схемы

$$\begin{aligned} & \varphi^i (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n, \varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s) = \\ & = \bigvee_{\substack{\alpha_1, \dots, \alpha_s \\ \beta_1, \dots, \beta_s; \beta_i=1}} \alpha_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \beta_s, \dots, \beta_1} (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n) [\varphi_t^1]^{\alpha_1} \dots [\varphi_t^s]^{\alpha_s}. \end{aligned} \quad (11)$$

Сопоставив входу схемы  $X_{t+1} = (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n)$  и ее выходу  $F_{t+1} = (f_{t+1}^1, \dots, f_{t+1}^p)$  простые векторы входа и выхода  $\tilde{X}_{t+1} = (\tilde{x}_{t+1}^0, \dots, \tilde{x}_{t+1}^{2^n-1})$  и  $\tilde{F}_{t+1} = (\tilde{f}_{t+1}^0, \dots, \tilde{f}_{t+1}^{2^p-1})$ , получим соотношение, связывающее их координаты:

$$\tilde{f}_{t+1}^{\beta_p, \dots, \beta_1} = \bigvee_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} \tilde{x}_{t+1}^{\alpha_n, \dots, \alpha_1} l_{\alpha_n, \dots, \alpha_1; \beta_p, \dots, \beta_1} (\varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s); \quad \tilde{F}_{t+1} = \tilde{X}_{t+1} L(\Phi_t); \quad (12)$$

элементы простой прямоугольной матрицы реакций схемы  $L(\Phi_t) = \| l_{\alpha_n, \dots, \alpha_1; \beta_p, \dots, \beta_1} (\varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s) \|$  вычисляются из (3) по формуле

$$l_{\alpha_n, \dots, \alpha_1; \beta_p, \dots, \beta_1} (\varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s) = \prod_{i=1}^p [f^i (\alpha_1, \dots, \alpha_n, \varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s)]^{\beta_i}. \quad (13)$$

Обратно, матрица  $L(\Phi_t)$  однозначно определяет первую группу уравнений (3)

$$\begin{aligned} & f^i (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n, \varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s) = \\ & = \bigvee_{\substack{\alpha_1, \dots, \alpha_n \\ \beta_1, \dots, \beta_p; \beta_i=1}} l_{\alpha_n, \dots, \alpha_1; \beta_p, \dots, \beta_1} (\varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s) [x_{t+1}^1]^{\alpha_1} \dots [x_{t+1}^n]^{\alpha_n}. \end{aligned} \quad (14)$$

3. Матрицы состояния и реакций непримитивной схемы позволяют легко описывать ее работу во времени. Назовем поэтому анализом

схемы построение матриц по заданным уравнениям, а синтезом — восстановление уравнений схемы по заданным матрицам.

Приведем примеры анализа и синтеза непримитивных схем. На рис. 2 изображена релейно-контактная схема (обозначения соответствуют принятым в (1)), которая описывается уравнениями

$$\varphi_{t+1}^1 = (\varphi_t^1 \vee x_{t+1}) (\varphi_t^2 \vee \bar{x}_{t+1}), \varphi_{t+1}^2 = (\varphi_t^1 \vee x_{t+1}) (\varphi_t^2 \vee \bar{x}_{t+1}), f = x_{t+1} \bar{\varphi}_t^1 \varphi_t^2. \quad (15)$$

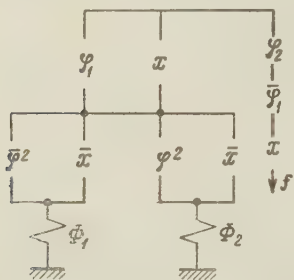


Рис. 2

Построенные по формулам (8) и (13) матрицы состояний и реакций имеют вид

$$A(x) = \begin{pmatrix} \bar{x} & x & 0 & 0 \\ 0 & x & 0 & \bar{x} \\ \bar{x} & 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & x & \bar{x} \end{pmatrix};$$

$$L(\varphi^1, \varphi^2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \bar{\varphi}^2 \vee \varphi^1 & \varphi^2 \bar{\varphi}^1 \end{pmatrix} \quad (16)$$

Из (16) видно, что если в начальный момент оба реле отключены, то возбуждение выхода последует при повторном нажатии кнопки: после двух нажатий кнопки схема возвращается в любое начальное состояние.

Синтезируем теперь схему дифференциального бинарного пересчета порядка  $s$ , т. е. непримитивную схему с  $s$  обратными связями и двумя входными шинами  $x, y$ , состояние которой сохраняется при  $x_{t+1} = y_{t+1}$  и переходит в последующее (предыдущее) при возбуждении только  $x_{t+1}$  (только  $y_{t+1}$ ), причем для первого (последнего) состояния предыдущим (последующим) является последнее (первое). Матрица состояния этой схемы имеет вид

$$A(x, y) = \begin{pmatrix} [x]^y & xy & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \bar{x}y \\ xy & [x]^y & xy & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \bar{x}y & [x]^y & xy \\ xy & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \bar{x}y & [x]^y \end{pmatrix}.$$

Заметив, что если  $k \sim \alpha_s, \dots, \alpha_1$ , то  $k+1 \sim \alpha_{s-1} \vee \dots \vee \bar{\alpha}_1, \dots, \alpha_2 \bar{\alpha}_1$  и  $k-1 \sim \alpha_{s-1} \bar{\alpha}_1 \vee \dots \vee \alpha_1$ , и воспользовавшись (11) и (5), получим уравнения типа (3)

$$\varphi_{t+1}^i = \varphi_t^i \cdot (x_{t+1} y_{t+1} \varphi_t^1 \dots \varphi_t^{i-1} \vee x_{t+1} y_{t+1} \bar{\varphi}_t^1 \dots \varphi_t^{i-1}) \vee \varphi_t^i \cdot (x_{t+1} y_{t+1} \bar{\varphi}_t^1 \dots \varphi_t^{i-1} \vee \bar{x}_{t+1} y_{t+1} \bar{\varphi}_t^1 \dots \bar{\varphi}_t^{i-1}).$$

Эти уравнения позволяют осуществить реализацию схемы, — например, на триггерных ячейках и диодных схемах логического умножения. Схема соответствующего устройства не приводится здесь из-за недостатка места.

Выражаю глубокую признательность К. Ф. Теодорчику, С. В. Яблонскому и О. Б. Лупанову за ценное участие в обсуждении результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Гаврилов, Теория релейно-контактных схем, Изд. АН СССР, М., 1950.
- <sup>2</sup> D. A. Huffman, J. Franklin Inst., 257, № 3, 80 (1954). <sup>3</sup> В. И. Шестаков, Автомат. и телемех., 15, № 2, 107 (1954). <sup>4</sup> В. И. Шестаков, Автомат. и телемех., 15, № 4, 310 (1954). <sup>5</sup> В. И. Шестаков, ЖТФ, 11, № 6, 532 (1941). <sup>6</sup> М. Л. Быхорский, Усп. матем. наук, 4, № 3 (31), 69 (1949). <sup>7</sup> А. И. Китов, Электронные цифровые машины, М., 1955. <sup>8</sup> А. М. Бонч-Бруевич, Применение электронных ламп в экспериментальной физике, Изд. 4-е, М., 1956.



А. А. ЧЕРНОВ

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ СТУПЕНЕЙ  
НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 11 VII 1957)

В настоящее время установлено, что рост кристалла из пара, раствора или расплава идет за счет последовательного отложения новых слоев вещества на его гранях. Источниками таких слоев, или, что то же самое, ступеней на поверхности кристалла, являются выходы винтовых дислокаций, а при больших пересыщениях — еще и двумерные зародыши. Толщина слоев может колебаться в широких пределах — от единиц до десятков тысяч параметров кристаллической решетки ( $10^{-4}$ ). Высокие ступени при росте и равновесии являются устойчивыми, т. е. не распадаются самопроизвольно на эшелоны более низких ступеней. В процессе роста фронты слоев перемещаются, причем скорость этого движения тем больше, чем меньше высота ступени ( $^2, ^3$ ). Поэтому тонкие слои могут догонять толстые и, сливаясь с ними, образовывать еще более высокие ступени.

Распространение слоев различной толщины по грани кристалла, их взаимодействие с выходами дислокаций, коагуляция ступеней, а также ряд других явлений, связанных с поведением слоев, — все это в целом определяет кинетику роста кристалла. Существующая теория слоисто-спирального роста кристаллов ( $^1$ ) описывает главным образом поведение отдельных слоев, не занимаясь детально вопросами их взаимодействия. Естественно поэтому попытаться развить статистику ступеней на кристаллической поверхности.

Рассмотрим сначала одномерную задачу. Пусть имеется бесконечный в обе стороны эшелон параллельных ступеней, высоты которых имеют случайные значения. Так как во время роста ступени будут коагулировать, то их количество будет уменьшаться, а средняя высота — возрастать. Попытаемся количественно описать ход этого процесса во времени.

Обозначим плотность ступеней в точке  $x$  через  $\rho(n, x, t)$ , скорость ступеней высоты  $n$  через  $v(n)$ , а относительную скорость двух ступеней  $v(n) - v(n')$  через  $f(n, n')$ . Тогда

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} = J, \quad (1)$$

где  $J$  — интеграл коагуляций, отражающий возможность слияния ступеней. Чтобы найти его вид, вычислим изменение  $\frac{\partial \rho}{\partial t} dt$  плотности ступеней высоты  $n$ .

Следует учитывать два эффекта:

1. Увеличение числа ступеней высоты  $n$  при слиянии ступеней с высотами  $v$  и  $v'$ , таких что  $v + v' = n$ :

$$\sum_{v+v'=n} \rho(v, x, t) f(v, v') \rho(v', x, t) dt. \quad (2)$$

2. Уменьшение числа ступеней высоты  $n$  при их слиянии с другими ступенями:

$$-\left[ \sum_{v < n} \rho(v, x, t) f(v, n) + \sum_{v > n} \rho(v, x, t) f(n, v) \right] \rho(n, x, t) dt. \quad (3)$$

Сложение (2) и (3) дает величину  $J$ . Ступени с малыми  $n$  быстро коагулируют и не играют существенной роли. Поэтому суммирование в (2) и (3) можно без большой погрешности заменить интегрированием. Тогда получим окончательно:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} = & \int_0^{n/2} \rho(v, x, t) f(v, n-v) \rho(n-v, x, t) dv - \\ & - \rho(n, x, t) \left[ \int_0^n \rho(v, x, t) f(v, n) dv + \int_n^\infty \rho(v, x, t) f(n, v) dv \right] \end{aligned} \quad (4)$$

Это нелинейное интегро-дифференциальное уравнение сходно в основных чертах с уравнением коагуляции коллоидов (<sup>5-9</sup>).

Полное решение (4), по-видимому, весьма затруднительно, и мы ограничимся тем, что найдем закон возрастания со временем среднего размера ступеней  $\bar{n}$ , считая  $\partial \rho / \partial x = 0$ . Прямым вычислением с помощью (4) можно показать, что, как и должно быть, сохраняется сумма высот всех ступеней, пересекающих единичный отрезок:

$$\int_0^\infty n \rho(n, t) dn = \int_0^\infty n \rho(n, 0) dn = A = \text{const}, \quad (5)$$

где  $A$  — тангенс угла между рассматриваемой вициналью и соответствующей гранью с плотной упаковкой.

Для определения  $\bar{n}$  надо найти также  $\int_0^\infty \rho dn$ . Функцию  $f(n, n')$  будем считать однородной:

$$f(\lambda n, \lambda n') = \lambda^{-k} f(n, n').$$

Основания для такого предположения будут приведены ниже. Частное решение (4) будем искать в виде

$$\rho(n, t) = (t + t_0)^{-p} \varphi[n(t + t_0)^{-q}], \quad (6)$$

аналогично тому, как это было сделано О. М. Тодесом при исследовании уравнения коагуляции (<sup>7</sup>). Здесь  $t_0$  — постоянная, определяемая из (7) при  $t = 0$ . Из (4) и (5) следует, что  $p = 2q$ ,  $q = 1/(k+1)$ . Поэтому

$$\int_0^\infty \rho(n, t) dn = A(t + t_0)^{-1/(k+1)}; \quad \bar{n} = \frac{A}{B} (t + t_0)^{1/(k+1)}, \quad (7)$$

где  $B = \int_0^\infty \varphi(x) dx$ ;  $\varphi$  — собственная функция однородного интегро-дифференциального уравнения, получающегося из (4) после подстановки вместо  $\rho$  выражения (6). Строгое обоснование возможности представления (6) требует исследования условий разрешимости уравнения для  $\varphi(x)$ .

Зависимость скорости перемещения ступеней от их высоты может быть аппроксимирована выражением

$$v(n) = a + \frac{b}{n}, \quad (8)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>), зависящие от условий роста кристалла, в частности, от пересыщения. Соотношение (8) справедливо для высот  $n$ , не превосходящих по порядку величины сотни элементарных параметров решетки.

Есть основания полагать, что скорости более высоких ступеней слабее зависят от их высоты. В рассматриваемом случае это можно качественно учесть, считая

$$f(n, n') \equiv v(n) - v(n') = b \left( \frac{1}{n^k} - \frac{1}{n'^k} \right),$$

где  $k > 1$  (формула (8) соответствует  $k = 1$ ). Тогда во всех выражениях до (7) включительно можно  $t$  заменить на  $bt$ . Это соотношение показывает, как в исследуемом процессе масштаб времени связан условиями роста кристалла.

В начальной стадии процесса, когда высоты ступеней не превосходят сотен параметров решетки и  $k = 1$ , средняя высота ступеней возрастает со временем  $\sim \sqrt{t}$ , а их полная плотность убывает пропорционально  $1/\sqrt{t}$ . Впоследствии, когда ступени становятся более крупными, коагуляция должна идти и медленнее:

$$\frac{dn}{dt} \sim t - k/(k+1).$$

Полученные результаты могут быть использованы для того, чтобы описать процесс возникновения шероховатости на поверхности полированного монокристаллического шара, погруженного в пересыщенный раствор соответствующего вещества (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>). Действительно, крупные ступени (высотой до  $\sim 0,2$  мм) могут возникать в процессе коагуляции тех ступеней молекулярных размеров, из которых состояла поверхность полированного шара. Здесь фронты ступеней не являются, конечно, прямолинейными, но это не должно существенно сказываться на ходе коагуляции. Следовательно, формулы (7) характеризуют переход от микроскопической к макроскопической шероховатости.

Таким образом, поведение ступеней на кристаллической поверхности в ряде простейших случаев описывается статистически с помощью кинетического уравнения типа (4).

До сих пор мы считали, что ступени являются устойчивыми. Однако при определенных условиях от высоких ступеней могут отделяться более низкие. Эти процессы, по-видимому, особенно часто происходят при растворении и испарении кристаллов. Чтобы учесть их, в правую часть (4) необходимо добавить следующие три члена:

$$\int_n^{2n} \rho(\nu, x, t) w(\nu, \nu - n) d\nu + \int_{2n}^{\infty} \rho(\nu, x, t) w(\nu, n) d\nu - \rho(n, x, t) \int_0^{n/2} w(n, \nu) d\nu,$$

где  $w(\mu, \nu)$  — вероятность распада ступени высотой  $\mu$  на две ступени с высотами  $\nu$  и  $\mu - \nu$ .

Нетрудно видеть, что возможность распада приводит к коагуляции даже в такой системе, которая первоначально состояла из ступеней одинаковой высоты  $n_0$  ( $\rho(n, 0) = \delta(n - n_0)$ ,  $\delta$  — функция Дирака). Следовательно, в рассматриваемой системе со временем появятся ступени с различными высотами, в том числе и с высотами, превосходящими  $n_0$  \*.

Полученное уравнение коагуляции легко обобщается на двумерный случай, если положить

$$\rho(n, \mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial s} F(n, \mathbf{r}, t),$$

\* Коагуляция в данном случае не описывается, конечно, уравнением (4), для которого  $\delta(n - n_0)$  является решением.

где  $\mathbf{r}$  — двумерный радиус-вектор,  $\partial/\partial s$  — оператор производной по нормали к фронту ступени, а  $F(n, \mathbf{r}, t)$  — функция, геометрический смысл которой заключается в том, что  $z = F(n, \mathbf{r}, t)$  есть уравнение поверхности кристалла, составленной из одинаковых ступеней высоты  $n$ . В общем случае уравнение поверхности также выражается через функцию  $F$ :

$$z = \int_0^{\infty} n F(n, \mathbf{r}, t) dn.$$

(Оба эти уравнения не учитывают микрорельефа, связанного с наличием ступеней.)

В заключение отметим, что рассматриваемое кинетическое уравнение пригодно и для описания процессов коагуляции в системе любых частиц движущихся в одном направлении с разными скоростями.

Автор пользуется случаем, чтобы выразить глубокую признательность акад. А. В. Шубникову и проф. Б. И. Давыдову за внимание и ценные дискуссии.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступило  
10 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, Phil. Trans., Ser. A., **243**, № 866, 299 (1951).
- <sup>2</sup> Г. Г. Леммлейн, Е. Д. Дукова, Кристаллография, **1**, в. 1, 112 (1956).
- <sup>3</sup> А. А. Чернов, Кристаллография, I, в. 1, 112 (1956).
- <sup>4</sup> Г. Г. Леммлейн, Е. Д. Дукова, А. А. Чернов, Кристаллография, **2**, в. 3, 428 (1957).
- <sup>5</sup> М. Смолуховский, Сборн. Коагуляция коллоидов, 1936, стр. 7.
- <sup>6</sup> Н. Н. Туницкий, ЖЭТФ, **8**, в. 4, 418 (1938).
- <sup>7</sup> О. М. Тодес, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, **7**, 1949, стр. 137.
- <sup>8</sup> С. В. Пшенай-Северин, ДАН, **91**, № 5, 865 (1954).
- <sup>9</sup> Н. С. Шишкин, Облака, осадки, грозовое электричество, М., 1952.
- <sup>10</sup> Д. Н. Артемьев, Метод кристаллизации шаров и его применение при изучении формы и строения кристаллического вещества, Петроград, 1914.
- <sup>11</sup> Г. Е. Бакли, Рост кристаллов, гл. IV, ИЛ, 1954.



Б. Н. ДОЛГОВ, Г. В. ГОЛОДНИКОВ и К. Г. ГОЛОВОДА

# О ВОЗМОЖНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 VIII 1957)

В литературе отсутствуют указания о возможности каталитического дегидрирования кремнепарафинов. Б. Н. Долгов, Г. В. Голодников и Н. Е. Глушкова, изучая превращения тетраэтилсилана над одним из хромовых катализаторов, нашли, что в избранных условиях реакция каталитического дегидрирования тетраэтилсилана не имела места <sup>(1)</sup>. Продолжая работу в этом направлении, нам удалось подобрать катализатор\* и выяснить условия для процесса дегидрирования одного из смешанных тетраалкилсиланов — триметилбутилсилана.

Опыты, проведенные при одинаковой объемной скорости (30), показали, что при температурах 550—575° достигаются выходы триметилбутилсилана 6,2—8,6%, считая на пропущенный триметилбутилсилан (табл. 1). Катализатор отличается высокой стабильностью: при непрерывной работе в течение 20 час. выходы кремнеолефина остаются неизменными, и отложения кремния на катализаторе не наблюдаются. Указанные выходы триметилбутилсилана могут быть значительно повышены повторными пропусками конденсатов над катализатором, поскольку конденсаты содержат значительные количества неизмененного триметилбутилсилана.

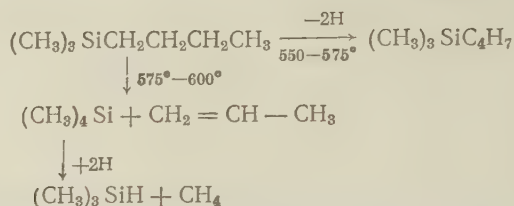
Таблица 1

Температура, °С	Выход конденсата, % от пропущенного кремне- углеводорода	Родановые числа конденсатов	Содержание триметилбутил- силана в конденсатах, %	Выход, % от пропущенного кремнеуглеводорода		
				триметил- бутилсилан	водород	пропилен
475	77,6	9,7	4,9	3,6	1,8	2,0
500	84,0	7,3	3,7	3,1	1,1	1,7
525	78,7	7,8	3,9	3,1	1,3	4,2
550	69,4	17,7	9,0	6,2	1,6	3,6
575	41,3	41,4	20,8	8,6	6,2	16,3
600	22,0	49,8	25,4	5,6	7,2	18,0

Наряду с реакцией дегидрирования протекают, в особенности при высоких температурах (575—600°), некоторые побочные реакции, связанные с термическим распадом триметилбутилсилана. Особый интерес представляет реакция образования тетраметилсилана и пропилена, протекающая с разрывом С — С-связи в бутильном радикале. При этих же температурах наблюдается деструктивное гидрирование образовавшегося тетраметил-

\* Авторы выражают благодарность Ю. А. Горину и С. М. Монозону, любезно предоставившим в наше распоряжение указанный катализатор.

силана за счет водорода, полученного при дегидрировании триметилбутилсилана. Указанные превращения можно представить следующей схемой



Содержание кремнеолефина в конденсатах рассчитывалось исходя из родановых чисел, определенных по методике А. А. Бугорковой, Л. Н. Петровой и В. М. Родионова<sup>(2)</sup>. Роданирование производилось после пяти минутного кипячения конденсатов с целью удаления  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$  — продукта побочной реакции.

Теоретически возможны следующие изомеры триметилбутенилсилана:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$  (цис- и транс-формы) (I),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$  (цис- и транс-формы) (II),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$  (III). Известен, однако, лишь триметил-γ-бутенилсилан (III). Нам, возможно, удалось выделить кремнеолефин в чистом виде, так как все изомеры триметилбутенилсилана должны иметь близкие температуры кипения как между собой, так и с исходным триметилбутилсиланом. При повторных перегонках конденсатов были получены фракции 109—111°, 111—114° и 115—116°. Константы фракции 109—111°, в наибольшей мере обогащенной кремнеолефином, сопоставляются в табл. 2 со свойствами известного γ-изомера (III) и исходного триметилбутилсилана.

Таблица 2

Кремнеуглеводород		Т. кип., °С	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	(3)	111,5—112 (750 мм)	0,7358	1,4148
Фракция 109—111°		102—111	0,7375	1,4117
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(4)	115	0,7181	1,4030

Полученный нами кремнеолефин, по-видимому, является триметил-γ-бутенилсиланом (I). Так, в спектре комбинационного рассеяния света фракции 109—111°, объединенной с промежуточной фракцией 111—114°, обнаружены наряду с частотами, характерными для триметилбутилсилана, также частоты в области кратных связей: 1588, 1607 и 1628  $\text{см}^{-1}$ . Факт повышения частоты двойной связи с 1594  $\text{см}^{-1}$  в винилсиланах до 1623  $\text{см}^{-1}$  в изокротилсиланах известен из работы А. Д. Петрова с сотр.<sup>(5)</sup> Следовательно, перемещение кратной связи на второе место от конца в цепочке вызывает повышение ее характеристической частоты на 30  $\text{см}^{-1}$ , что обычно наблюдается в алкенах. Известно, далее, что в изокротилсиланах наблюдается совокупность устойчивых частот: 1064, 1310, 1370 и 1623  $\text{см}^{-1}$ . В нашем спектре присутствуют линии 1056, 1309, 1373 и 1628  $\text{см}^{-1}$ . Образование триметил-β-бутенилсилана (II) и триметил-γ-бутенилсилана (III) спектрально отвергается отсутствием характеристических частот для β- и γ-алкенилсиланов: (1640—1655  $\text{см}^{-1}$ ) и частоты 3080  $\text{см}^{-1}$ , характерной для соединения с группой  $=\text{CH}_2$  на конце цепи. Таким образом, оптический анализ свидетельствует о наличии в продуктах реакции триметил-α-бутенилсилана, возможно в виде смеси цис- и транс-изомеров.

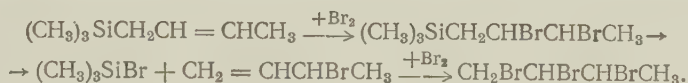
Отсутствие β-изомера (II) подтверждается также исследованием скорости роданирования полученного кремнеолефина. Известно, что β-алкенилсиланы

присоединяют родан почти нацело за 5 мин., в то время как  $\alpha$ - и  $\gamma$ -алкенилсиланы полностью реагируют с роданом лишь за сутки (<sup>5</sup>). В нашем случае присоединение родана за 5 мин. происходило лишь на 5%, за 1 час на 7,5% и полностью в течение суток.

Наконец, об отсутствии  $\beta$ -изомера свидетельствует факт получения устойчивого дибромиды триметилбутенилсилана. Дибромид был приготовлен из конденсатов от опытов при 575° медленным прибавлением 0,5 *N* раствора родана в хлороформе при перемешивании и охлаждении снаружи льдом. Дибромид имел т. кип. 88—90°/8 мм,  $d_4^{20}$  1,3581 и  $n_D^{20}$  1,4918.

Найдено %: Br 55,68; 55,79  
 $C_7H_{16}Br_2Si$ . Вычислено %: Br 55,52

Следует предполагать, что в случае присутствия  $\beta$ -изомера в продуктах бромирования должен был содержаться  $(CH_3)_3SiBr$  — продукт реакции  $\beta$ -распада:



Тетраметилсилан был выделен в чистом виде при перегонках конденсатов в виде фракции 26—27°, имеющей  $d_4^{20}$  0,6428 и  $n_D^{20}$  1,3601 по данным (<sup>6</sup>) т. кип. 26,5°,  $d_4^{20}$  0,646,  $n_D^{20}$  1,3591).

Пропилен, содержащийся в газе от опытов, в результате бромирования был превращен в дибромид с т. кип. 141—142°,  $d_4^{20}$  1,9322 и  $n_D^{20}$  1,5200 по данным (<sup>7</sup>) т. кип. 141,6°,  $d_4^{20}$  1,933,  $n_D^{20}$  1,5203).

Найдено %: Br 78,84; 78,94  
 $C_3H_6Br_2$ . Вычислено %: Br 79,17

Триметилсилан (т. кип. 9°), находившийся в газе от опытов, при бромировании газа был превращен в  $(CH_3)_3SiBr$ , о чем свидетельствовало наличие фракции 82—84°, полученной при разгонке продуктов бромирования. После обработки этой фракции в эфирном растворе 1*N* NaOH и последующей очистки была получена фракция 98—99° ( $n_D^{20}$  1,3860), представляющая собой  $(CH_3)_3SiOH$  (по данным (<sup>8</sup>) т. кип. 100°,  $n_D^{20}$  1,3880).

Метан был определен сжиганием при 900° на газоанализаторе системы ВТИ.

Ленинградский государственный университет  
 им. А. А. Жданова

Поступило  
 5 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Н. Долгов, Г. В. Голодников, Н. Е. Глушкова, ЖОХ, **26**, 1688 (1956). <sup>2</sup> А. А. Бугоркова, Л. Н. Петрова, В. М. Родионов, ЖОХ, **23**, 811 (1953). <sup>3</sup> А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 1128. <sup>4</sup> F. S. Whitmore, L. H. Sommer et al., J. Am. Chem. Soc., **68**, 475 (1946). <sup>5</sup> А. Д. Петров, Ю. П. Егоров и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 50. <sup>6</sup> G. Aston, R. Kennedy, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2567 (1940). <sup>7</sup> Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, Б. Н. Долгова и др., **2**, 1951. <sup>8</sup> R. O. Saueg, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1707 (1944).



Ю. А. ЖДАНОВ, Г. Н. ДОРОФЕЕНКО и Л. Е. ЖИВОГЛАЗОВА

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 VII 1957)

Как описано ранее, магнийорганический метод дал хорошие результаты при синтезе углерод-углеродных производных *d*-глюкозы, *d*-галактозы, *d*-ксилозы и *l*-арабинозы, содержащих разнообразные аглюконы (<sup>1-4</sup>).

В настоящей работе этот метод был применен для получения некоторых новых соединений: фенилтетраацетилгалактозы, *o*-толилтриацетилксилозы, аллилтетраацетилгалактозы и аллилтриацетиларабинозы. Установлено, что ацетилированные аллилсахара способны присоединять по двойной связи аллильного остатка молекулу хлора, брома и диородана. Получены так же галоидопроизводные синтезированной ранее фенилтриацетилксилозы. Ацетохлормонозы, являющиеся исходными продуктами в синтезе С—С производных углеводов, получались при обработке ацетатов сахаров пятихлористым фосфором и хлористым алюминием в хлороформенном растворе.

### Экспериментальная часть

Необходимые для работы  $\beta$ -пентаацетаты глюкозы и галактозы, а также  $\beta$ -тетраацетат ксилозы получались при ацетилировании моносахаридов углеродным ангидридом в присутствии безводного ацетата натрия (<sup>5-7</sup>).

$\alpha$ -Хлортетраацетилглюкоза получалась по методу Хадсона и Джерсона (<sup>8</sup>).

Этим же методом при кипячении ацетатов сахаров с пятихлористым фосфором и хлористым алюминием в хлороформенном растворе были получены  $\alpha$ -хлортетраацетилгалактоза (выход 79% от теоретического) и  $\alpha$ -хлортриацетилксилоза (выход 41% от теоретического).

$\beta$ -Хлортриацетил-*l*-арабиноза была получена по новой методике из *l*-арабинозы в одну стадию без выделения кристаллического тетраацетата.

Получение  $\beta$ -хлортриацетил-*l*-арабинозы. 25 г (0,166 мол.) *l*-арабинозы смешивалось с 20 г безводного ацетата натрия добавлялось 120 мл уксусного ангидрида и смесь нагревалась на водяной бане (90—100°) с хорошо действующим обратным холодильником.

После нагревания в течение 2 час. раствор выливался при перемешивании в 500 мл воды со льдом. Через 2 часа тетраацетат экстрагировался 120 мл хлороформа, экстракт промывался водой, раствором бикарбоната натрия и высушивался над хлористым кальцием. Высушенный хлороформенный раствор кипятился в течение 2 час. с 20,9 г (0,1 мол.) пятихлористого фосфора и 10 г (0,074 мол.) хлористого алюминия. Раствор выливался в воду со льдом, хлороформенный слой отделялся, промывался раствором бикарбоната натрия, водой, высушивался хлористым кальцием и обесцвечивался активированным углем. Прозрачный раствор вдвое разбавлялся петролейным эфиром и упаривался досуха. После удаления растворителя была выделена  $\beta$ -хлортриацетил-*l*-арабиноза в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 146—147°. Выход 18 г (37% от теоретического).

Фенилтетраацетилгалактоза. Фенилтетраацетилгалактоза была получена ранее предложенным методом для синтеза анизилтетра-



ацетилглюкозы (1) из 3,93 г (0,16 мол.) магния, 25,2 г (0,16 мол.) бромбензола и 5 г (0,0136 мол.) ацетохлоргалактозы.

После обычной обработки была выделена фенилтетраацетилгалактоза в виде прозрачного густого сиропа, который не удалось закристаллизовать. Вещество растворимо в обычных органических растворителях и не растворяется в воде. Выход 2,7 г (43% от теоретического). При окислении 1,2 г сиропа было выделено 0,22 г бензойной кислоты.

Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 58,45; Н 5,70  
 $C_{20}H_{24}O_9$ . Вычислено %: С 58,82; Н 5,88

**о-То ли л т р и а ц е т и л к с и л о з а.** Вещество получалось из 3,93 г (0,16 мол.) магния, 27,5 г (0,16 мол.) о-бромтолуола и 5 г (0,0186 мол.) ацетохлорксилозы. о-Толилацетоксилоза была выделена обычным способом и очищена перекристаллизацией из бутанола. Продукт получен в виде бесцветных кристаллов с выходом 2,8 г (47% от теоретического). Т. пл. 110—111°. Вещество растворимо в спирте, эфире, бензоле, ацетоне и нерастворимо в воде. При окислении вещества была выделена фталевая кислота.

Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 61,84; Н 6,30  
 $C_{18}H_{22}O_7$ . Вычислено %: С 61,71; Н 6,28

**Д и б р о м ф е н е т и л т р и а ц е т и л к с и л о з а.** К раствору 0,5 г (0,0013 мол.) ранее полученной фенетилтриацетилксилозы (2) в 10 мл ледяной уксусной кислоты добавлялось 1,8 г (0,011 мол.) брома. Через час смесь выливалась в воду. Дибромфенетилтриацетилксилоза была выделена обычным способом в виде бесцветного сиропа, закристаллизовавшегося при хранении. После перекристаллизации из изопропилового спирта были получены бесцветные кристаллы с т. пл. 80—81,5°. Выход 0,58 г (82% от теоретического).

При окислении вещества щелочным раствором перманганата калия была выделена 3,5-дибром-4-этоксibenзойная кислота.

Вещество описывается впервые.

Найдено %: Br 29,44  
 $C_{19}H_{21}O_8Br_2$ . Вычислено %: Br 29,79

**Д и х л о р ф е н е т и л т р и а ц е т и л к с и л о з а.** При хлорировании 0,5 г (0,0013 мол.) фенетилтриацетилксилозы раствором 0,8 г (0,012 мол.) хлора в 10 мл четыреххлористого углерода была получена дихлорфенетилтриацетилксилоза в виде бесцветного некристаллизующегося сиропа. Выход 0,45 г (76% от теоретического).

Вещество описывается впервые.

Найдено %: Cl 15,61  
 $C_{18}H_{21}O_8Cl_2$ . Вычислено %: Cl 16,0

**Д и б р о м а л л и л т р и а ц е т и л к с и л о з а.** 0,5 г (0,0016 мол.) ранее описанной аллилтриацетилксилозы (3) растворялось в 10 мл уксусной кислоты, и к раствору прибавлялось 1,8 г (0,011 мол.) брома. После стояния в течение одного часа раствор выливался в ледяную воду, экстрагировался эфиром, эфирная вытяжка промывалась слабым раствором щелочи, водой и сушилась над хлористым кальцием. Остаток, полученный после отгонки эфира, растворялся в небольшом количестве горячего бутанола, при охлаждении которого была выделена дибромаллилтриацетилксилоза в виде бесцветных игл с т. пл. 123—124°.

Вещество описывается впервые.

Найдено %: Br 34,85  
 $C_{14}H_{20}O_7Br_2$ . Вычислено %: Br 34,79

**Д и б р о м а л л и л т е т р а а ц е т и л г л ю к о з а.** Бромирование 0,5 г (0,0014 мол.) аллилтетраацетилглюкозы раствором брома в ледяной

уксусной кислоте в вышеприведенных условиях приводит к образованию дибромаллилтерраацетилглюкозы. После перекристаллизации из изопропилового спирта получены белые кристаллы с т. пл. 63,5—65°. Выход 0,57 г. (80% от теоретического).

Вещество описывается впервые.

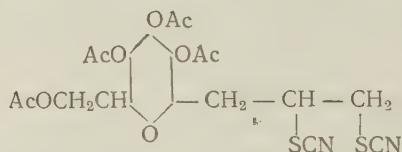
Найдено %: Br 29,89  
 $C_{11}H_{24}O_9Br_2$ . Вычислено %: Br 30,07

**Дироданаллилтетраацетилглюкоза.** К раствору диродана, приготовленному из 0,3 г (0,019 мол.) роданистого аммония, и 0,31 г брома в 5 мл уксусной кислоты прибавлялся раствор 0,7 г (0,0018 мол.) аллилтетраацетилглюкозы (1) в 12 мл уксусной кислоты.

После стояния на солнечном свете в течение 1 часа смесь выливалась в воду, водный раствор дважды экстрагировался эфиром, эфирная вытяжка промывалась водой, раствором соды и высушивалась хлористым кальцием после обесцвечивания эфирного раствора активированным углем. При отгонке эфира был получен бесцветный сироп, который удалось закристаллизовать путем перекристаллизации из изопропилового спирта. Вещество получено в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 112—113°. Выход 0,73 г (72% от теоретического). Вещество растворимо в спирте, эфире, бензоле, ацетоне и не растворимо в воде и петролейном эфире.

Найдено %: N 5,51; S 13,26  
 $C_{18}H_{24}O_9N_2S_2$ . Вычислено %: N 5,73; S 13,11

Очевидно, строение вещества может быть представлено следующей формулой:



Вещество описывается впервые.

**Дироданаллилтриацетилксилоза.** Дироданаллилтриацетилксилоза была получена по вышеприведенной методике из 1 г (0,0032 мол.) аллилтриацетилксилозы и раствора диродана в уксусной кислоте в виде бледно-желтых игл, которые после перекристаллизации из водного этилового спирта плавилась при 85,5—88°. Выход 1,23 г (88% от теоретического).

Вещество описывается впервые.

Найдено %: N 6,52; S 15,50  
 $C_{16}H_{20}O_7N_2S_2$ . Вычислено %: N 6,72; S 15,37

В виде некристаллизующихся сиропов были выделены следующие вещества: аллилтриацетиларабиноза (выход 43% от теоретического), дибромаллилтриацетиларабиноза, дихлораллилтриацетиларабиноза, дироданаллилтриацетиларабиноза, аллилтетраацетилгалактоза (выход 24% от теоретического), дибромаллилтетраацетилгалактоза и дихлораллилтетраацетилглюкоза.

Ростовский на-Дону  
 государственный университет

Поступило  
 23 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. А. Жданов, Л. И. Щербакова, Т. Н. Егорова, ДАН, 83, № 3, 403 (1952). <sup>2</sup> Ю. А. Жданов, Л. И. Щербакова, ДАН, 90, № 2, 185 (1953). <sup>3</sup> Ю. А. Жданов, Л. И. Щербакова, Р. В. Головня, ДАН, 107, № 2, 259 (1956). <sup>4</sup> Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, ДАН, 113, № 3, 601 (1957). <sup>5</sup> C. S. Hudson, J. K. Dale, J. Am. Chem. Soc., 37, 1264 (1915). <sup>6</sup> E. Fischer, Ber., 49, 584 (1916). <sup>7</sup> А. М. Гахокидзе, ЖОХ, 15, № 6, 530 (1945). <sup>8</sup> C. S. Hudson, J. M. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 38, 1226 (1916).

Г. В. МЕДОКС

**О ДВОЙНЫХ СОЛЯХ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА  
И НЕОДИМА С НИТРАТОМ ТРИФЕНИЛБЕНЗИЛАРСОНИЯ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 3 X 1957)

Как было установлено ранее, нитрат <sup>(1)</sup> и хлорид <sup>(2)</sup> тетрафенилфосфония способны давать двойные соли с нитратами или, соответственно, хлоридами лантана, церия, неодима и празеодима. Эти соли хорошо кристаллизуются из этанола и ряда других органических растворителей. Водой они разлагаются на компоненты. При растворении таких соединений в органических растворителях происходит частичная диссоциация комплексных ионов, усиливающаяся от добавления хлороформа, образующего с тетрафенилфосфониевыми солями кристаллосольваты, хорошо растворимые в хлороформе. Этим объясняется причина повышения растворимости упомянутых двойных солей в этаноле после прибавления к нему хлороформа, несмотря на нерастворимость этих солей в последнем.

Различие констант нестойкости у комплексных ионов рассматриваемого типа, неодинаковая способность подвергаться гидролизу или расщеплению при участии хлороформа — все эти факторы, суммируясь, приводят к появлению существенного расхождения в растворимости двойных солей редкоземельных элементов с солями органических оснований, даже таких элементов, которые весьма близки друг другу, — например празеодима и неодима. Эти соображения придают особенное значение дальнейшему изучению подобных соединений.

Как выяснилось, нитрат гидроокиси трифенилбензиларсония сравнительно легко доступен и в то же время способен при взаимодействии с нитратами редкоземельных элементов цериевой группы образовывать двойные соли, хорошо кристаллизующиеся из этанола в виде пластинок, обладающие различными температурами плавления и разлагающиеся на компоненты при действии воды. Эти нитраты выделялись из 96° этилового спирта без кристаллизационной воды или спирта и имели состав, отвечающий формуле:  $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2((\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As})\text{NO}_3$ , где Э — атом La, Ce, Pr или Nd.

Растворимость таких двойных солей в этом растворителе уменьшалась от лантановой соли к неодимовой, т. е. вместе с увеличением прочности комплексного иона  $(\text{Э}(\text{NO}_3)_5)^{-2}$ . В то же время она была большей, чем у соответствующих двойных солей гидроокиси тетрафенилфосфония.

Двойной нитрат лантана и трифенилбензиларсония  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}]\text{NO}_3$  Трифениларсин был получен по способу Михаэлиса <sup>(3)</sup>, видоизмененному Попом и Тернером <sup>(4)</sup>. Из него при помощи нагревания с бромистым бензилом приготавлился бромид трифенилбензиларсония, а из последнего — нитрат. Исходный нитрат лантана содержал небольшую примесь неодима и празеодима.

0,68 г  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворялось в 2 мл 96° этанола, и в раствор вносились 1,44 г трифенилбензиларсонийнитрата. Затем последовало нагревание на водяной бане до полного растворения вещества. Из раствора, при стоянии в вакуумэксикаторе над серной кислотой, выделялись крупные



прозрачные бесцветные короткие пластинки. По отсасывании маточного раствора, промывании спиртом, сушении и т. д. получено 1,49 г продукта с т. пл. 158,2—159,5°. Из маточного раствора было выделено еще 0,14 г двойной соли. Общий выход сырой соли 84,2% от теоретического. После перекристаллизации из 0,7 мл этанола было выделено 1,18 г чистого вещества с т. пл. 159,5°.

Найдено %: La 11,30; 11,33  
 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}]\text{NO}_3$ . Вычислено %: La 11,26

Окись лантана, полученная из этой соли, была почти бесцветной.

Двойная соль лантана очень хорошо растворялась в 96° этаноле, особенно в горячем. Была практически нерастворимой в хлороформе, этиловом эфире и углеводородах. Хорошо растворялась в смеси 96° этанола с хлороформом.

Двойной нитрат 3-валентного церия и трифенилбензиларсония  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}]\text{NO}_3$ . Исходным материалом служил нитрат церия  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  «чистый». Он содержал примесь солей «дидима».

Раствор 1,09 г этого нитрата в 5 мл 96° этанола смешивался с раствором 2,3 г трифенилбензиларсонийнитрата в таком же количестве спирта и смесь сгущалась выпариванием до общего веса 9 г. Кристаллизация из слегка желтоватого раствора по его охлаждению наступила не сразу. Завершилась она при стоянии раствора с выпавшими кристаллами в эксикаторе над серной кислотой. По отсасывании, промывании кристаллов спиртом и т. д. было изолировано 2,41 г двойной соли с т. пл. 161,75—162,25°, а из маточного раствора по его сгущению еще 0,21 г того же вещества с т. пл. 162° с разложением. Общий выход сырой соли церия составил 86,1% от теоретического. Посредством перекристаллизации из 1,6 мл горячего этанола было получено 2,2 г чистой соли с т. пл. 163,75—164°.

Найдено %: Ce 11,24; N 5,59  
 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}]\text{NO}_3$ . Вычислено %: Ce 11,26; N 5,63

Двойной нитрат 3-валентного церия с нитратом трифенилбензиларсония из 96° этанола кристаллизовался в виде слегка желтоватых пластинок, был менее растворим в этом растворителе, чем аналогичная соль лантана. Практически не растворялся в этиловом эфире, хлороформе и углеводородах. Заметно растворялся в кипящем изоамиловом спирте. При нагревании его выше температуры плавления наступало разложение.

Двойной нитрат празеодима и трифенилбензиларсония  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}]\text{NO}_3$ . 0,69 г водного нитрата празеодима, содержавшего примесь нитрата неодима, по растворении в 3,5 мл горячего 96° этанола, было смешано с горячим раствором 1,67 г нитрата трифенилбензиларсония в 3 мл того же спирта. При этом зеленая окраска празеодимовой соли перешла в желтую. Далее последовало сгущение раствора выпариванием на водяной бане и кристаллизация по охлаждению. Крупные лимонно-желтые кристаллы отфильтровывались под уменьшенным давлением и промывались спиртом. Выход соли после высушивания 1,84 г, т. пл. 164,25—164,5°. Из маточного раствора было выделено еще 0,15 г двойного нитрата. Оставшийся раствор имел заметную розовую окраску. Общий выход сырого вещества 83,5% от теоретического. В результате его перекристаллизации из 3,3 мл кипящего спирта было получено 1,56 г чистого соединения с т. пл. 165—165,25°.

Найдено %: N 5,57  
 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}]\text{NO}_3$ . Вычислено %: N 5,62

Двойной нитрат празеодима и трифенилбензиларсония кристаллизовался из этанола в виде желтовато-зеленых таблиц и обладал меньшей рас-



творимостью в спирте, чем аналогичная соль церия. Он практически нерастворим в этиловом эфире, хлороформе и углеводородах.

Двойной нитрат неодима и трифенилбензиларсония  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}]\text{NO}_3$ . К раствору 1,23 г  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 6 мл 96° горячего этанола прилит раствор 2,78 г нитрата трифенилбензиларсония в 5 мл того же растворителя, приготовленный при нагревании. Кристаллы, выделившиеся после удаления 7,8 г спирта выпариванием на водяной бане и охлаждения, были отфильтрованы, промыты спиртом и высушены. Выход 3,11 г. Из маточного раствора удалось извлечь только 0,04 г двойной соли и 0,13 г исходного трифенилбензиларсонийнитрата. Общий выход двойной соли 89,9% от теоретического. Посредством перекристаллизации из горячего этанола выделено 2,88 г продукта с т. пл. 165,75—166°. Чистый продукт, полученный после второй перекристаллизации, плавился при 166,25°.

Найдено %: Nd 11,50  
 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{As}]\text{NO}_3$ . Вычислено %: Nd 11,56

Двойной нитрат неодима и трифенилбензиларсония оказался наиболее трудно растворимым в этаноле по сравнению с другими двойными солями, описанными выше. Он кристаллизовался из этанола, образуя крупные кристаллы сиреневого цвета. Хорошо растворялся в холодных: ацетоне, метиловом спирте и в смеси этанола с хлороформом; а также в горячем 96° этаноле. Практически нерастворим в этиловом эфире, хлороформе, бензоле, толуоле и других углеводородах.

Саратовский государственный  
сельскохозяйственный институт

Поступило  
10 II 1955

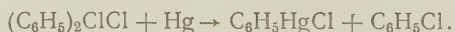
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. В. Медокс, Н. Н. Сахарова, ДАН, **73**, 1201 (1950). <sup>2</sup> Н. Н. Сахарова, ДАН, **77**, 73 (1951). <sup>3</sup> Michaelis, Ber., **15**, 2876 (1882). <sup>4</sup> Pore, Turner, J. Chem. Soc., **117**, 778 (1920).

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ и Л. С. ИСАЕВА

## РЕАКЦИИ ФЕНИЛИРОВАНИЯ ПОСРЕДСТВОМ СОЛЕЙ ДИФЕНИЛБРОМОНИЯ И ДИФЕНИЛХЛОРОНИЯ

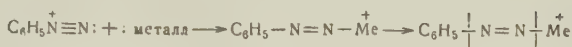
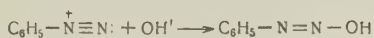
При гетеролитическом арилировании борофторидами арилдиазония бромбензола и хлорбензола мы получили ряд диарилгалогенониевых солей, в том числе соли дифенилбромония и дифенилхлорония <sup>(1)</sup>. В настоящей работе мы описываем прием, позволяющий поднять выход этих солей в 10 раз — с 0,6 до 6% от теоретического (считая на борофторид фенилдиазония). Исследование химических свойств дифенилбромониевых и дифенилхлорониевых солей показало нам полную аналогию их поведения с дифенилйодониевыми солями. Все они являются превосходными фенилирующими реагентами, способными фенилировать как гомолитически (галогенидные соли), так и гетеролитически. Гомолитическое фенилирование происходит, например, при воздействии йодидов, бромидов и хлоридов всех трех галогенониев на металлическую ртуть, лучше всего в среде изопропилового спирта, по схеме типа:



Поразительный предварительный вывод из факта наличия этой реакции — существование ковалентной формы галогенидов дифенилбромония и дифенилхлорония  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hal} - \text{Hal}$ , в которых центральный атом галоида должен расширить свой октет до децета. Вопрос этот будет исследован нами в дальнейшем. Примерами гетеролитического фенилирования могут служить приведенные в данной работе фенилирования галогенидами дифенилбромония и дифенилхлорония в водном растворе нитрита натрия с образованием нитробензола, цианистого калия (бензонитрил), азидата натрия (фенилазид) и диэтиламина (диэтиланилин). Гетеролитически проходит также фенилирование борофторидами дифенилбромония и дифенилхлорония. При этом не требуется уже применять воду как среду реакции. Пиридин, например, с выходом 85% образует в случае действия борофторида дифенилбромония или -хлорония борофторид N-фенилпиридиния. Подобным образом фенилируется и диэтиламин. Во всех исследованных случаях поведение всех трех дифенилгалогенониев идентично.

Что касается взаимодействия дифенилгалогенониевых солей с металлами, то здесь следует отметить интересные особенности. С металлической ртутью взаимодействуют, образуя галогенидную фенилртуть, только галогениды дифенилгалогенониев, но не борофториды, что, очевидно, может быть объяснено гетеролитическим характером распада последних. Однако с металлическим таллием дело обстоит как раз наоборот: соль дифенилталлия образуется только с борофторидами галогенониев. Отношения здесь совершенно идентичны с результатами реакции диазотийных солей с этими двумя металлами. Очевидно и объяснение должно быть одинаковое. Борофторид диазония образует металлоорганические соединения также со свинцом <sup>(2)</sup>. Для объяснения такого результата с солями диазония мы и Л. Г. Макарова <sup>(3)</sup> выдвинули предположение, что металлы, будучи нуклеофильными реагентами, способны, подобно анионам  $\text{OH}'$ ,  $\text{CN}'$  и т. д.,

переводить диазониевый катион в диазоформу, которая распадается гомолитически:



Аналогичное объяснение для галогенониевых солей будет требовать образования переходного комплекса с металлическим таллием, содержащего катион дифенилгалогенония в ковалентной форме (с децетом):



Ртуть, достаточно нуклеофильная, чтобы осуществить превращение диазония в диазоформу, не способна сделать это с катионами дифенилгалогенониев, а менее благородные элементы осуществляют и то, и другое превращения. Подтверждением такой точки зрения служит то, что и медь, например, действительно вызывает гомолитический распад как диазониевых солей (реакции Гаттермана и ряд наших работ по синтезу металлоорганических соединений диазометодом <sup>(4)</sup>), так и галогенониевых солей, как это следует из настоящей работы. Так, борофторид дифенилбромония в присутствии меди образует при комнатной температуре дифенил.

Все перечисленные факты могли бы быть объяснены и гетеролитическим распадом ониевых соединений с последующим восстановлением катиона фенила металлом в свободный радикал фенил.

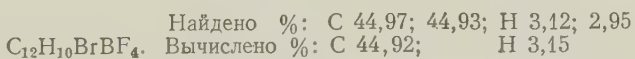
Однако описанная в предыдущей нашей статье <sup>(5)</sup> пассивность катиона трифенилоксония к металлам (вследствие очевидной неспособности кислорода к расширению октета до децета), казалось бы, подтверждает изложенную выше гипотезу.

Данные кристаллографического изучения и рентгеноструктурного анализа галогенониевых солей будут опубликованы Т. Л. Хоцяновой. Интересно отметить уже здесь, что йодид дифенилбромония изоморфен с бромидом дифенилйодония.

### Экспериментальная часть

**Получение солей дифенилбромония.** К 100 мл бромбензола при 80—90° (температура бани) при перемешивании прибавлен в течение часа раствор 10,8 г борофторида фенилдиазония в 300 мл ацетона (последний во время реакции отгоняется). Через 30 мин. после прибавления раствора диазония реакция заканчивается. По охлаждении объединенная реакционная смесь из 9 опытов обработана 4 раза водой, водные вытяжки несколько раз извлечены эфиром. Из первой водной вытяжки (50 мл) вымораживанием выделено 1,7 г борофторида дифенилбромония. Из 2-й, 3-й и 4-й водных вытяжек (по 100 мл каждая), а также из остатка 1-й водной вытяжки после выделения из нее  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}]\text{BF}_4$  при добавлении твердого NaJ получено 10,2 г йодистого дифенилбромония (т. пл. 81—82° после переосаждения из  $\text{CH}_3\text{OH}$  абс. эфиром).

Борофторид дифенилбромония переосажден два раза из  $\text{CH}_3\text{OH}$  эфиром и перекристаллизован из абс. этанола. Это — бесцветные кристаллы с т. разл. 120—121°, устойчивые при комнатной температуре.



Общий выход обеих дифенилбромониевых солей составил 6,6% от теоретического.

Таблица 1

Реакции дифенилбромониевых и дифенилхлорониевых солей\*

Исходная соль, г	Реагент, мл или г	Раствори- тель, мл	Условия реакции	Продукт реакции		
				формула	т. пл., °C	выход, %
$[(C_6H_5)_2Br]J^a$	Ртуть метал- лическая 1,0 мл	$\mu-C_6H_7-OH$				
0,4		2,5	Кипячение 5—7 мин.	$C_6H_5HgJ^1$	270,5	29 <sup>b</sup>
0,16	1,5 "	1,5	Встряхив. при комн. темпе- ратуре 30 мин.	То же	270 (°)	45
3,3	2,0 "	Вода 15	Кипячение 2 час.	" "	270,5	2,4.
$[(C_6H_5)_2Br]Br$ 0,3	1,5 "	$\mu-C_6H_7OH$ 3	Встряхив. при комн. темпе- ратуре 30 мин.	$C_6H_5HgBr^1$	280 (°)	41
$[(C_6H_5)_2Cl]J^4$	1,5 "	3	То же 15 мин.	$C_6H_5HgJ^1$	270	26 <sup>b</sup>
$[(C_6H_5)_2Cl]Br^a$	1,5 "	Водный $\mu-C_6H_7OH$ 3	" " 30 "	$C_6H_5HgBr^1$	280	66 <sup>b</sup>
$[(C_6H_5)_2Cl]Cl^a$	1,5 "	3	" " 30 "	$C_6H_5HgCl^1$	260 (°)	15 <sup>b</sup>
$[(C_6H_5)_2Cl]BF_4$	Таллий метал- лический 2,4 г	Ацетон				
2,2		15	" " 38 час.	$(C_6H_5)_2TiBF_4^7$	—	9,5
$[(C_6H_5)_2Br]BF_4$ 5	6,0 "	20	" " 36 "	То же <sup>a</sup>	—	11,4
$[(C_6H_5)_2^1]BF_4$ 4,8	4,0 "	25	" " 42 "	То же <sup>a</sup>	—	6
$[(C_6H_5)_2Br]BF_4$	Медь металли- ческая 2,0 г					
2		10	" " 3 "	$\begin{cases} C_6H_5OH^a \\ C_6H_5-C_6H_5 \end{cases}$	69—70	17,5 52
0,91	0,95 "	Вода 20	" " 3 "	$\begin{cases} C_6H_5OH^a \\ C_6H_5-C_6H_5 \end{cases}$	69—70	77 следы
2	2,0 "	Циклогекса- нон сухой 15	" " 3 "	$\begin{cases} C_6H_5OH^a \\ C_6H_5-C_6H_5 \end{cases}$	69—70	4 62
$[(C_6H_5)_2Br]J$ 0,8	$NaNO_2$ 2,5 г	Вода 30	Кипячение 3 часа	$C_6H_5NO_2^{10}$		54 <sup>11</sup>
$[(C_6H_5)_2Cl]J^4$	1,3 "	15	То же 1 час	То же		31 <sup>11</sup>
$[(C_6H_5)_2Br]J$ 1,0	$NaN_3$ 2,5 г	30	" " 3 "	$C_6H_5N_3^{10}$		55 <sup>11</sup>
$[(C_6H_5)_2Cl]J^4$	1,3 "	15	" " 1,5 "	То же		49 <sup>11</sup>
$[(C_6H_5)_2Br]J$ 1,6	KCN 3,3 г	120	" " 2 "	$C_6H_5CN^{12}$		21
3,0	$(C_2H_5)_2NH$ 18 мл	—	" " 5 "	$C_6H_5N(C_2H_5)_2^{13}$		14,5.
3,0	9,0 "	Вода 10	" " 5 "	То же		20
$[(C_6H_5)_2Cl]J^4$	7,0 "	8	" " 1,5 "	" "		70,5
$I(C_6H_5)_2Br]BF_4$ 1,5	9,0 "	—	" " 3 "	" "		70
$[(C_6H_5)_2Cl]BF_4$ 0,75	4,5 "	—	" " 3 "	" "		88
0,4	$C_6H_5N$ 1,5 мл	—	Запаянная трубка, 206°	$[C_6H_5^+NC_6H_5]BF_4^-$	176—177 (12)	85
$[(C_6H_5)_2Br]BF_4$ 0,5	1,5 "	—	То же, 213°	То же	176,5—177,5	84,5

\* Ряд опытов проведен при участии Л. В. Лисицкой.

Примечания

<sup>1</sup> После симметризации станнитом натрия получена дифенилртуть с т. пл. 124—125° (125° (°)).

<sup>2</sup> Борофториды дифенилбромония и -хлорония с металлической ртутью не реагируют.



- <sup>3</sup> Идентифицирован в виде дифенилртути с т. пл. 124—125°.
- <sup>4</sup> Получен в вышеописанных условиях из 0,5 г борофторида дифенилхлорония и ввиду своей крайней неустойчивости введен в реакцию без предварительной очистки.
- <sup>5</sup> Считая на борофторид дифенилхлорония.
- <sup>6</sup> В реакцию вводился раствор 0,2 г борофторида дифенилхлорония в минимальном количестве воды, насыщенный бромистым натрием или хлористым литием.
- <sup>7</sup> Идентифицирован в виде  $(C_6H_5)_2TiCl$ . (Найдено %: С 37,00; 36,93; Н 2,62; 2,72.  $C_{12}H_{10}TiCl$ . Вычислено %: С 36,58; Н 2,56.)
- <sup>8</sup> Идентифицирован в виде  $(C_6H_5)_2TiCl$ . (Найдено %: С 36,50; 36,52; Н 2,87; 2,95.)
- <sup>9</sup> Идентифицирован в виде трибромфенола с т. пл. 92°. Смешанная проба с заводским образцом депрессии т. пл. не дает.
- <sup>10</sup> После восстановления и диазотирования идентифицирован в виде бензолазо-β-нафтола с т. пл. 128,5—129,5° (128,5—129,5° (<sup>10</sup>)).
- <sup>11</sup> Выход указан для бензолазо-β-нафтола, считая на исходную соль.
- <sup>12</sup> Идентифицирован в виде бензойной кислоты, для которой и указан выход, считая на йодистый дифенилбромоний.
- <sup>13</sup> Идентифицирован в виде 4'-нитро-4-диэтиламиноазобензола с т. пл. 150—151,5° (151° (<sup>11</sup>)), для которого и указан выход, считая на исходную соль.

Получение солей дифенилхлорония. Из 10,8 г борофторида фенилдиазония (в 300 мл ацетона) и 100 мл хлорбензола в вышеописанных условиях получено 0,14 г (1% от теоретического) борофторида дифенилхлорония. После переосаждения из  $CH_3OH$  абс. эфиром он имеет т. разл. 109,5—110° и представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, спирте, ацетоне, нерастворимые в эфире.

Найдено %: С 52,13; 52,09; Н 3,76; 3,71  
 $C_{12}H_{10}ClBF_4$ . Вычислено %: С 52,12; Н 3,65

Из остатка 1-й, а также из 2-й, 3-й и 4-й водных вытяжек при добавлении раствора  $NaHgJ_3$  осаждено еще 1,05 г трудно растворимой в воде  $[(C_6H_5)_2Cl]HgJ_3$ ; таким образом, полный выход борофторида дифенилхлорония составил 3,3% от теоретического.

Йодистый дифенилхлороний осажден добавлением твердого  $NaJ$  к охлажденному до 0° конц. водному раствору борофторида дифенилхлорония. После перекристаллизации из  $CH_3OH$  в температурных пределах от +20 до -70° соль представляет собой очень нестойкие бесцветные кристаллы с т. разл. 56—57,5°, хорошо растворимые в воде, низших спиртах, ацетоне и нерастворимые в эфире.

Найдено %: С 44,96; 45,11; Н 3,27; 3,34  
 $C_{12}H_{10}ClJ$ . Вычислено %: С 45,52; Н 3,16.

Институт элементоорганических соединений  
 Академии наук СССР  
 Московский государственный университет  
 им. М. В. Ломоносова

Поступило  
 16 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ДАН, **104**, 872 (1955); А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, ДАН, **105**, 95 (1955); А. Н. Несмеянов, Н. В. Круглова, Р. Б. Материкова, Т. П. Толстая, ЖОХ, **26**, 2211 (1956).  
<sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, М. М. Надь, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 522. <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Т. Р. Толстая, Tetrahedron, **1**, 145 (1957). <sup>4</sup> А. Н. Несмеянов, ЖРХО, **61**, 1393, 1407 (1929); А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, ЖОХ, **1**, 598 (1931); А. Н. Несмеянов, Е. М. Торопова, ЖОХ, **4**, 664 (1934); А. Н. Несмеянов, Н. Ф. Глушневидр., ЖОХ, **4**, 713 (1934); А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, **3**, 29 (1934); А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, **1944**, 416; А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, В. А. Климова, ЖОХ, **6**, 167 (1936); А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Н. К. Гипп, ЖОХ, **6**, 172 (1936). <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, ДАН, **117**, № 4 (1957). <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, ЖРХО, **61**, 1397 (1929). <sup>7</sup> K. H. Slotta, K. R. Jacobi, J. prakt. Chem., (2), **120**, 287 (1929). <sup>8</sup> А. Н. Несмеянов, ЖРХО, **61**, 1397 (1929); K. H. Slotta, K. R. Jacobi, J. prakt. Chem., (2), **120**, 288 (1929). <sup>9</sup> F. L. Maynard, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1511 (1924). <sup>10</sup> R. Möhlau, E. Strohbach, Ber., **33**, 805, 806 (1900). <sup>11</sup> E. Vamberger, Ber., **28**, 843 (1895).  
<sup>12</sup> А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 617.

Н. И. ПОПОВА, Р. Н. СТУКОВА и Е. Е. ВЕРМЕЛЬ

## О ВЛИЯНИИ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА ВЫХОД КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НАД МЕДНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 10 VIII 1957)

В последние годы резко увеличилось значение акролеина как исходного вещества для синтеза разнообразных ценных продуктов <sup>(1)</sup>. Это связано с открытием нового метода получения акролеина прямым окислением пропилена над медными катализаторами. Однако несмотря на значительное количество патентов в научной литературе насчитывается очень мало публикаций, посвященных этой реакции.

С. З. Рогинским с сотр. <sup>(2)</sup> было установлено высокоселективное действие закиси меди на процесс окисления пропилена. Нами ранее <sup>(3)</sup> было изучено значение природы носителей для катализаторов этой реакции. В настоящей работе с целью нахождения оптимальных условий получения акролеина исследовано влияние концентрации кислорода в газовой смеси на реакцию окисления пропилена в присутствии медных катализаторов.

Опыты окисления проводились в реакторе, представляющем собой стеклянную U-образную трубку, нагреваемую до 350° смесью расплавленных нитрата и селитра. Газовая смесь подавалась на катализатор с объемной скоростью 2000. Карбонильные соединения, образующиеся при реакции, определялись с помощью 2,4-динитрофенилгидразонов и титрованием гидроксиламином. Определение акролеина проводилось разработанным нами спектрофотометрическим методом с помощью ультрафиолетовых спектров поглощения водных растворов карбонильных соединений. Газы, образовавшиеся в результате реакции, анализировались на аппарате ВТИ. Углекислый газ определялся в отдельной пробе баритовым методом. Катализатор состава 1,5% CuO на карбиде кремния готовился по методу, описанному ранее <sup>(2)</sup>.

Известно <sup>(4)</sup>, что при изучении реакций окисления часто бывает трудно добиться воспроизводимых результатов из-за нестабильности катализатора. В случае окисления пропилена в акролеин это обстоятельство особенно важно учитывать, так как селективное течение реакции обеспечивается здесь закисью меди, метастабильной при 350°. Поэтому чтобы добиться воспроизводимости результатов через катализатор, до отбора проб на анализ, в течение часа пропускалась газовая смесь определенного состава, после чего обычно температура в зоне катализатора становилась постоянной. Эту операцию мы условно называли «тренировкой» катализатора.

В некоторых случаях при «тренировке» на катализатор подавалась смесь газов другого состава, чем в течение опыта.

Результаты экспериментов, представленные в табл. 1, показали, что уменьшение концентрации кислорода в окисляемой газовой смеси способствует увеличению выхода карбонильных соединений (рассчитанного по кислороду), но при этом уменьшается стабильность катализатора. Так, например, при отношении пропилена к кислороду 13 : 1 (по объему), после пропускания газов над катализатором в течение трех часов выход падает

в 2,5 раза. Замечено, что изменение соотношения газов в сторону увеличения концентрации кислорода (например при «тренировке» катализатора на смеси пропилен : кислород = 6 : 1), восстанавливает активность катализатора.

Таблица 1

Результаты окисления пропилена над катализатором 1,5%  $\text{CuO}$  на карбиде кремния при различных концентрациях пропилена и кислорода в исходной газовой смеси

Отношение $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2$ (по объему)	Выход карбонильных соединений, %		Объем карбонильных соединений, г/л час	Состав газов реакции, %			
	на пропущенный кислород	на пропущенный пропилен		$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{CO}$
4 : 1	23,5	6,2	252,0	—	9,35	—	0,0
4,75 : 1	23,4	4,8	197,0	3,4	8,0	88,6	0,0
6 : 1	25,5	4,3	173,0	2,6	2,3	95,1	0,0
7,5 : 1	28,1	3,8	151,0	2,3	3,1	94,6	0,0
10 : 1	32,4	3,3	132,0	2,2	3,3	94,5	0,0
13 : 1	33,7	2,6	104,0	1,4	2,2	96,4	0,0
13 : 1							
(„Тренировка“ катализатора на смеси 6 : 1)							
30 : 1	40,6	3,1	126,0	2,0	1,9	96,1	0,0
(„Тренировка“ катализатора 6 : 1)							
30 : 1	48,8	1,6	65,8	0,8	0,0	99,2	0,0
(после 2 час. работы)							
30 : 1	38,9	1,3	51,3	0,6	0,0	99,4	0,0
(после 3 час. работы)							
30 : 1	30,6	1,0	39,8	0,6	0,0	99,4	0,0
(после 5 час. работы)	18,7	0,6	25,0	0,6	0,5	98,9	0,0

Более устойчивый выход карбонильных соединений получится при окислении газовой смеси с отношением пропилена к кислороду 10 : 1 и меньше. При этом выход карбонильных соединений колеблется от 25,5 до 32,4%, а сьем — от 104 до 252 г/л катализатора в час. Катализатор при этом проработал без регенерации 78 час.

Анализ спектрофотометрическим методом показал, что карбонильные соединения на 60—70% состоят из акролеина. Для более детального исследования жидкие продукты реакции были сконденсированы и после отгонки пропилена грубо разогнаны из колбы Фаворского. Выделены фракции, выкипающие при 720 мм рт. ст. в следующих пределах:

Выход, вес. %

I фракция 33—49°	8,0
II „ 49—50°	70,0
III „ 50—68,5°	4,2
Остаток выше 68,5°	15,8
Потери	2,0

При исследовании спектрофотометрическим методом установлено, что I фракция состоит в основном из акролеина (80%), воды и следов ацетона и формальдегида. II фракция, как это видно из рис. 1, представляет собой акролеин. III фракция содержит акролеин и другие более высококипящие карбонильные соединения. Из-за малых количеств этой фракции ее не удалось детально исследовать. Однако при перекристаллизации 2,4-динитрофенилгидразонов, полученных из III фракции, удалось выделить небольшое

количество озонов (качественная реакция со спиртовой щелочью), что говорит о наличии метилглиоксали. Остаток представляет собой, по-видимому, полимеры акролеина и метилглиоксали.

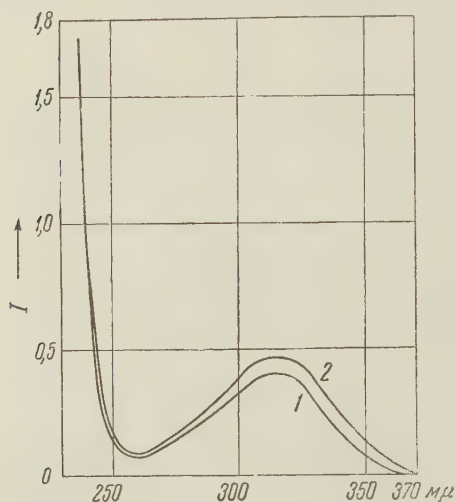


Рис. 1. Кривые поглощения в ультрафиолетовой области. 1 — кривая поглощения вещества, выделенного при окислении пропилена (фракция II), 2 — кривая поглощения чистого акролеина

каталитическом окислении пропилена говорит о том, что этот процесс можно использовать не только для синтеза акролеина, но и для получения других продуктов.

Институт химии  
Восточно-Сибирского филиала Академии наук СССР

Поступило  
9 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. А. Баллард, Г. де Флинчи др., 4 Международный нефтяной конгресс, 5, М., 1956, стр. 181. <sup>2</sup> Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, Т. А. Гречева, ЖОХ, 26, 1368 (1956). <sup>3</sup> И. И. Попова, Е. Е. Вермель, Изв. восточных филиалов АН СССР, 1, № 7 (1957). <sup>4</sup> A. Orzechowski, K. E. McCormack, Canad. J. Chem., 32, 388 (1954). <sup>5</sup> А. Ф. Луковников, Сборн. Проблемы окисления углеводородов, М., 1954, стр. 78.

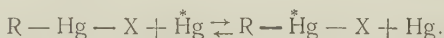


О. А. РЕУТОВ и У ЯН-ЦЕЙ

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН НЕКОТОРЫХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ  
С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТЬЮ, МЕЧЕННОЙ  $\text{Hg}^{203}$** 

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 26 X 1957)

В ходе изучения способности различных типов металлоорганических соединений к изотопному обмену (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) мы нашли, что  $\alpha$ -меркурированные оксосоединения в мягких условиях реагируют с металлической ртутью, меченной радиоактивным изотопом  $\text{Hg}^{203}$ .



Нами изучено взаимодействие металлической ртути с  $\alpha$ -броммеркурциклогексаном, этиловым эфиром  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты, *l*-ментиловым эфиром  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты, 3-броммеркур-3-бензилкамфарой, 3-броммеркуркамфарой, 1-хлормеркуркамфенилоном, а также с 2-броммеркуркамфаном и *n*-бутилмеркурбромидом.

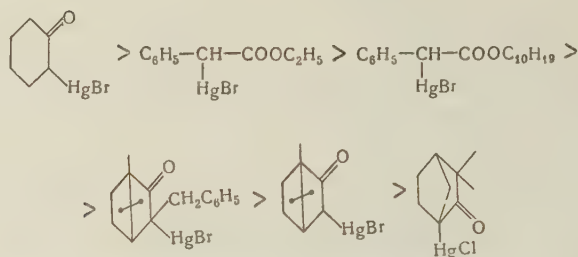
Взаимодействие ртутноорганических солей с металлической ртутью осуществлялось в одинаковых условиях. Все реакции проведены в одной и той же колбе, снабженной обратным холодильником, пипеткой для отбора проб и мешалкой Витта на  $2500 \pm 200$  об/мин. Концентрации ртутноорганических соединений во всех случаях были 0,015 мол/л; ртуть бралась в большом грамм-эквивалентном избытке (66-кратный или 132-кратный). Реакции проводились в термостатированной системе. В качестве растворителя применялся абсолютный бензол. Лишь в случае 3-броммеркуркамфары пришлось применить диоксан, так как вещество в бензоле практически нерастворимо.

Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирались пробы для определения радиоактивности ртутноорганических соединений. Вместе с пробой всегда происходил захват коллоидной металлической ртути, от которой проба освобождалась пропусканием через хроматографическую колонку с окисью алюминия. После этого раствор ртутноорганического соединения упаривался досуха под струей сухого воздуха, а вещество кристаллизовалось из подходящего растворителя до достижения литературной точки плавления и постоянной радиоактивности. Измерения радиоактивности ртутноорганических соединений проводились на установке Б-2 с помощью торцовых счетчиков МСТ-17 и  $\gamma$ -счетчиков МС-4 таким же путем, как описано нами ранее (<sup>2</sup>).

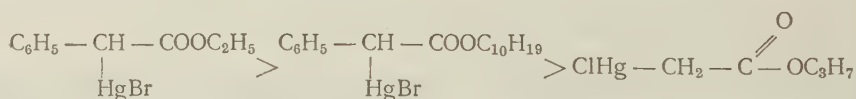
Специальными опытами было показано, что, несмотря на то, что реакция является гетерогенной, воспроизводимость результатов вполне удовлетворительна. Расхождения между результатами одинаковых опытов, проведенных в разное время, не превышают 10%.

В табл. 1 сведены результаты наших опытов по изотопному обмену различных ртутноорганических солей с металлической ртутью, меченной  $\text{Hg}^{203}$ . Из таблицы видно, что реакционная способность  $\alpha$ -меркурированных оксо-

соединений по отношению к металлической ртути уменьшается в последовательности:



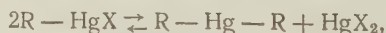
Оставляя за собой право вернуться к подробному анализу этих результатов, отметим, что реакционную способность указанных ртутноорганических солей по отношению к металлической ртути определяет не только электронный характер радикалов при атоме углерода, связанном с ртутью, но и, безусловно, в ряде случаев, пространственные факторы. Именно поэтому, вероятно, *l*-ментоловый эфир  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты реагирует медленнее, чем соответствующий этиловый эфир. С другой стороны, при сравнении реакционной способности эфиров  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты и *n*-пропилового эфира  $\alpha$ -хлормеркуруксусной кислоты (не реагирует с  $\text{Hg}^{203}$  при  $23^\circ$ )



видно, что активирующее влияние фенильного радикала превалирует над стерическими затруднениями, им создаваемыми.

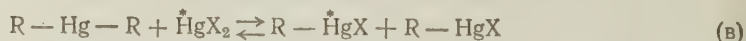
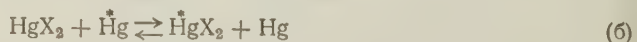
1-Хлормеркуркамфенилон, подобно 2-броммеркуркамфану и *n*-бутилмеркурбромиду, которые не являются  $\alpha$ -меркурированными производными оксосоединений, не реагирует с металлической ртутью даже при нагревании до  $100^\circ$  в течение 40 час. Большая инертность атома ртути в 1-хлормеркуркамфенилоне, наблюдаемая и во многих других реакциях замещения, пока не находит удовлетворительного объяснения. Найденная нами реакция изотопного обмена, по-видимому, является гомолитической.

Так как при изучении некоторых реакций симметризации ртутноорганических солей (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>) установлено, что симметризирующий агент ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{KJ}$ ) не атакует молекулы  $\text{R}-\text{HgX}$ , а связывает молекулы  $\text{HgX}_2$ , образующиеся в результате обратимой реакции



то естественно выяснить, не играет ли равновесие такого рода определяющую роль в нашем случае.

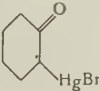
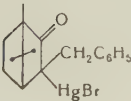
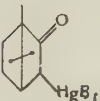
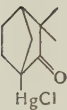
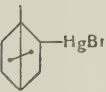
Действительно, можно представить следующий механизм рассматриваемой реакции изотопного обмена:



Однако такой схеме противоречат два экспериментальных факта. Первый из них заключается в том, что некоторые ртутноорганические соли реагируют с металлической ртутью в более мягких условиях, чем с галоидной ртутью. Так, например, этиловый эфир  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты

Таблица 1

Результаты изотопного обмена ртутноорганических солей с металлической ртутью

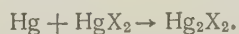
Формула ртутноорганического соединения	№ опыта	Процент обмена в течение различного времени											
		0,5 час.	1,0 час.	2,0 час.	3,0 час.	4,0 час.	5,0 час.	6,0 час.	6,5 час.	10,0 час.	15,0 час.	20,0 час.	40,0 час.
	1	—	81	98	99	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{HgBr}}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	2	16	51	83	91	98	100	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{HgBr}}{\text{CH}}-\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$	3	2	8	45	66	76	—	—	84	93	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	39	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	—
	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{HgBr}$	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0

Примечания. 1. Во всех опытах концентрация ртутноорганического соединения составляла 0,015 мол/л. В опытах №№ 1—3 бралась ртуть в 66-кратном, в опытах 4—8 в 132-кратном избытке. В качестве растворителя в опыте № 5 применялся диоксан, во всех остальных опытах — бензол. Опыты №№ 1—6 проводились при 23°, опыты №№ 7 и 8 при 80°.

2. Во всех случаях в таблице указан процент обмена от равновесного.

лоты легко реагирует в бензоле на холоду с Hg, но не реагирует в этих условиях с  $\text{HgBr}_2$ .

Второй факт заключается в том, что во всех изученных нами случаях не обнаружено образования и следов моногалоидной ртути. А между тем, если бы реакция протекала через равновесие (а), то некоторое количество моногалоидной ртути (наряду с симметричным ртутноорганическим соединением) неизбежно получалось бы за счет реакции:



Таким образом, рассматриваемая реакция изотопного обмена протекает не через стадию равновесия (а), а металлическая ртуть непосредственно реагирует с ртутноорганической солью R — HgX.

Хотя реакция является, вероятно, гомолитической, она вряд ли протекает через стадию возникновения свободных радикалов. Изотопный обмен

протекает на холоду в таких мягких условиях, в каких никогда не констатировалось распада ртутноорганических соединений с образованием свободных радикалов.

Против образования свободных радикалов, как кинетически независимых частиц, свидетельствует также то, что изотопный обмен протекает с сохранением стереохимической конфигурации у углеродного атома, связанного с атомом ртути. Этот факт был установлен нами на примере диастереомерных *l*-ментиловых эфиров  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты, также на примере цис- и транс-2-метоксициклогексил-меркурхлоридов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 X 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, У Ян-Цей, Т. А. Смолина, П. Кнолль, Тр. Всесоюз. научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Изд. АН СССР, 1957. <sup>2</sup> О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, ДАН, **117**, № 6 (1957). <sup>3</sup> О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, **116**, 4 (1957). <sup>4</sup> F. C. Whitmore, R. J. Sobatzki, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1128 (1933).



Академик А. В. ТОПЧИЕВ и Г. М. МАМЕДАЛИЕВ

**ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛОЛОВ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕМ И СОПРЯЖЕННЫМ  
АЛКИЛИРОВАНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

В предыдущей работе <sup>(1)</sup> были сообщены результаты наших экспериментальных исследований по синтезу ксилолов деалкилированием полиметилбензолов и алкилированием толуола над алюмосиликатами. Сольвент коксогазового производства отличается высоким содержанием полиалкилароматических соединений, и разработка рационального метода превращения их в ценные низкомолекулярные ароматические углеводороды представляет практический интерес.

В настоящем сообщении приводятся основные данные процесса каталитической переработки смеси сольвента с толуолом над синтетическими алюмосиликатами. Сольвент, представляющий собой в основном смесь полиалкилбензолов, содержал также некоторое количество ксилолов и примесей толуола. Из него выделена фракция, выкипающая выше 150°, которая затем была использована в экспериментальной работе. Полученная таким образом полиалкилароматическая фракция сольвента выкипала в пределах 149—195°. Характеристика сольвента следующая:  $d_{4}^{20}$  0,8818;  $n_D^{20}$  1,5009; йодное число 20,3;  $M$  123; сульфлируемость 100%.

Фракционный состав, %

Н. кип., 149°	
149°—160°	2,84
160—165°	20,15
165—175°	52,51
175—185°	9,25
185—195°	5,75

Остаток	7,20
Потери	2,8

Основное количество полученного продукта (около 73%) представляет фракция 160—175°, которая состоит, главным образом, из смеси псевдокумола и мезитилена. Несколько повышенное йодное число обусловлено наличием в продукте небольшого количества производных стирола и индена. В качестве второго компонента был использован эталонный толуол, пределы кипения 109—111°,  $d_4^{20}$  0,8675,  $n_D^{20}$  1,4966, сульфлируемость 100%, бромное число 0,2. Основная часть опытов проводилась на лабораторной установке проточного реактора под давлением. Схема и описание этой установки были опубликованы ранее <sup>(1)</sup>.

При атмосферном давлении отдельные опыты проводились в стеклянном реакторе из пирекса с кипящим слоем микросферического и пылевидного алюмосиликатного катализатора. Такая система оказалась весьма удобной для ведения экспериментальных работ и позволяла непосредственно наблюдать за ходом процесса в стекле и с большой точностью производить измерение основных параметров процесса. Электронагрев реактора производился при помощи намотанной на него нихромовой проволоки. Выход на заданный режим температуры достигался в течение 10—15 мин. На всю высоту кипящего слоя в реакторе устанавливалось постоянство температуры в пределах колебаний не более  $\pm 1,0^\circ$ . Рекомендуемая система лабораторного реактора (рис. 1) отличается большим удобством и успешно может быть использована для исследований в широких интервалах температур.

Со смесью сольвента с толуолом, при их весовом соотношении 1 : 2, были проведены опыты. Изучалось влияние давления, скорости, температуры и продолжительности цикла реакции и были определены оптимальные

параметры ксилольного режима процесса. При температурах ниже 350° наблюдалось лишь небольшое образование ксилолов. Тoluол не принимал заметного участия в реакции, и в ходе процесса происходило лишь не-  
большое снижение его количества.

Таблица 1

Характеристика продуктов каталитической переработки смеси сольвента коксогозого-  
производства с толуолом

Характеристика продукта	Сырье (вес. отн. сольвента к толуолу 1 : 2)		Катализат			
			давл. 1 атм., темп. 480°, объемн. скорость 0,5 : 1 (опыт 74)		давл. 15 атм., темп. 480°, объемн. скорость 0,5 : 1 (опыт 63)	
	выход фрак- ции, вес. %	$n_D^{20}$	выход фрак- ции, вес. %	$n_D^{20}$	выход фрак- ции, вес. %	$n_D^{20}$
Н. кип., °C	104,0		66,0		45,0	
<50	—	—	—	—	0,85	1,4868
50—76	—	—	0,20	1,4509	0,37	1,4849
76—78	—	—	0,10	—	0,23	1,4982
78—83	—	—	1,50	1,4957	6,94	1,4981
83—88	—	—	0,28	1,5001	0,23	1,4966
88—103	—	—	0,71	1,4963	0,80	1,4961
103—108	0,45	1,4962	0,35	1,4969	0,47	1,4964
108—113	64,88	1,4970	63,08	1,4972	48,74	1,4965
113—118	0,13	1,4928	0,22	1,4947	0,27	1,4964
118—125	0,20	1,4912	0,22	1,4948	0,40	1,4958
125—136	0,23	1,4898	0,72	1,4956	1,19	1,4981
136—144	0,22	1,4882	9,37	1,4965	26,92	1,5011
144—149	0,20	1,4868	0,56	1,4971	0,64	1,4969
149—160	1,59	1,4873	1,10	1,4921	1,35	1,4959
160—165	5,03	1,4921	1,99	1,4919	3,35	1,4992
165—175	20,29	1,4988	12,49	1,4979	4,05	1,4998
175—185	2,32	1,5008	1,49	1,4959	0,89	1,5019
185—200	1,99	1,4970	—	—	0,37	—
К. кип., °C	194,5		185,0		190,0	
Общий выход, вес. %	97,53		94,38		97,83	
Остаток, вес. %	1,90		4,20		2,01	
Потери, вес. %	0,57		1,42		0,16	
$d_4^{20}$	0,8689		0,8670		0,8675	
$n_D^{20}$	1,4981		1,4988		1,4991	
Йодное число	7,7		3,6		2,5	
Сульфидность, %	100		100		100	
Гр. хим. состав, вес. %						
Непредельные	3,8		1,8		1,5	
Ароматические	96,2		98,2		98,5	
Нафты + парафины	—		—		—	
Материальн. баланс, вес. %						
Катализат	—		94,5		87,8	
Кокс	—		1,8		4,8	
Газ	—		1,2		4,2	
Потери	—		2,5		3,2	

Таблица 2

Характеристика основных ароматических фракций

Характеристика продукта	Исход- ная смесь	Ката- лизат опыта 74	Ката- лизат опыта 63	Характеристика продукта	Исход- ная смесь	Ката- лизат опыта 74	Ката- лизат опыта 63
Фракция 78—83°							
Выход, вес. %	—	1,50	6,94	$n_D^{20}$	1,4970	1,4972	1,4964
$d_4^{20}$	—	0,8736	0,8739	Сульфидность, %	100	100	100
$n_D^{20}$	—	1,4957	1,4982	Бромное число	0,08	0,08	0,08
Сульфидность, %	—	—	100	Фракция 136—144°			
Бромное число	—	—	0,32	Выход, вес. %	0,22	9,37	26,92
Фракция 108—113°				$d_4^{20}$	—	0,8664	0,8653
Выход в вес. %	64,88	63,08	48,74	$n_D^{20}$	1,4882	1,4975	1,4981
$d_4^{20}$	0,8653	0,8666	0,8668	Сульфидность, %	—	100	100
				Бромное число	—	0,16	0,08

При температурах 450—480° наблюдалось более значительное деалкилирование исходных полиалкилбензолов. В табл. 1 и 2 приведены данные анализа двух характерных катализаторов и их основных ароматических фракций. Применение давления имело решающее значение. Так, при атмосферном давлении и температуре 480° в результате диалкилирования углеводородов сольвента было получено 1,5% бензола и 9,3% ксилолов; повышение давления направляло течение реакций в сторону максимального образования ксилолов. При 15 атм. и 480° полученный катализатор характеризуется содержанием 28% ксилолов и около 7% бензола. Выход катализатора, газа и кокса на сырье соответственно составлял 88; 4,8 и 4,2 вес.%. Газообразные продукты реакции состояли из смеси метана и его гомологов с водородом. Наблюдалась глубокая конверсия углеводородов сольвента. Часть толуола алкилировалась с образованием ксилолов, в связи с чем количество его снижалось от 64% в сырье до 48% в катализате. Как видно из табл. 2, полученные при оптимальных условиях ароматические фракции практически не содержат непредельных, парафиновых или нафтеновых углеводородов, их бромное число обычно колебалось в пределах 0,08—0,3, сульфуремость составляла 100%. Спектральный анализ ксилольной фракции катализата показал содержание в ней около 25% *n*-ксилола, 45—50% *m*-ксилола, около 20—25% *o*-ксилола и незначительного количества этилбензола (не более 2—3%).

Процесс каталитической переработки смеси сольвента с толуолом характеризуется совместным протеканием реакций деалкилирования и сопряженного алкилирования исходных ароматических углеводородов. Кроме указанных реакций, в образовании ксилолов, очевидно, некоторое участие принимает также и реакция дисмутации толуола. Часть полиалкилбензолов над алюмосиликатом деалкилировалась с образованием низкомолекулярных ароматических углеводородов и газа.

Синтез ксилолов деалкилированием полиалкилароматических углеводородов и сопряженным алкилированием толуола в присутствии синтетических алюмосиликатов представляет собой перспективный процесс и его практическое применение позволит значительно увеличить ресурсы параксилола и других ценных низкомолекулярных ароматических углеводородов.

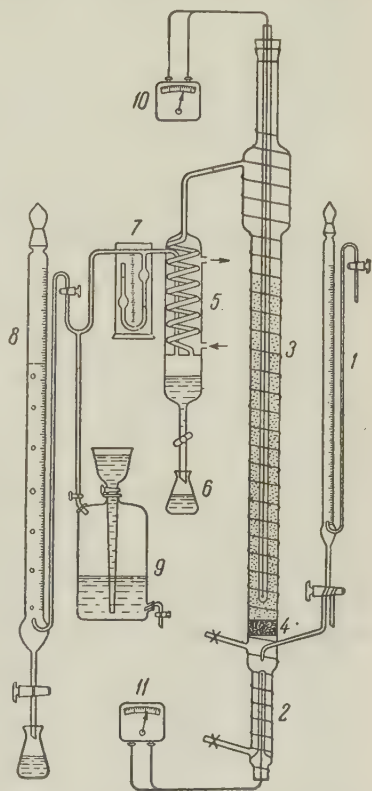


Рис. 1. Лабораторная установка проточного реактора с кипящим слоем микросферического и пылевидного катализаторов. 1—сырьевая бюретка, 2 — испаритель, 3 — реактор, 4 — стеклянный фильтр, 5 — конденсатор-холодильник, 6 — приемник, 7 — флютометр, 8 — бюретка для сбора газа, 9 — газометр, 10, 11 — гальванометры

Поступило  
15 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. Толпчиев, Г. М. Мамедалиев, А. Н. Кислинский, Г. Н. Аникина, ДАН, 112, № 6, 1071 (1957).



К. В. ТОПЧИЕВА, А. М. РАМБАЕВА и Г. ОПИТЦ  
ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА ОКСИ АЛЮМИНИЯ  
В ПОТОКЕ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 18 VII 1957)

Ацетилен, обладая весьма большой реакционной способностью, присоединяет хлористый водород с образованием хлористого винила. Последний, как известно, легко полимеризуется и сополимеризуется в пластические продукты.

В настоящее время основными исходными продуктами для получения хлористого винила в промышленности являются дихлорэтан и ацетилен. Соответственно, в промышленности работают по двум основным методам (1-5). Метод дегидрохлорирования дихлорэтана спиртовым раствором щелочи вошел в технику и до сих пор имеет большое значение; этот метод применяется в США.

Вторым важным методом получения хлористого винила, по которому работают в Германии, является присоединение хлористого водорода к ацетилену. Эта реакция проводится либо в газовой фазе, либо в жидкой среде. В случае проведения реакций в газовой фазе, катализатором является хлорная ртуть на пористых носителях. При проведении реакции в жидкой среде применяется хлористая медь.

Наиболее выгодным в экономическом отношении методом получения хлористого винила является первый метод. Однако большие неудобства при работе с ртутными катализаторами побуждают исследователей работать над изысканием экономичных безртутных катализаторов.

В настоящем сообщении излагаются данные лабораторного исследования по применению окиси алюминия при гидрохлорировании ацетилена.

Хлористый винил был получен авторами из ацетилена и хлористого водорода над окисью алюминия проточным методом в температурном интервале 250—350°. Реакция присоединения хлористого водорода к ацетилену исследовалась в зависимости от следующих параметров: 1) предварительной обработки катализатора хлористым водородом, 2) дозировки хлористого водорода в исходной газовой смеси и 3) температуры.

Опыты по гидрохлорированию ацетилена проводились на обычной установке проточного типа с промышленной окисью алюминия. Ацетилен и хлористый водород, предварительно очищенные и осушенные, поступали через смеситель в каталитическую печь.

Газовая смесь после реактора, состоявшая из образовавшегося хлористого винила и не прореагировавшего ацетилена, собиралась в газометрической системе Патрикеева с автоматическим регулятором давления. Третий компонент — хлористый водород — по пути поглощался водой. Содержание хлористого винила в газовой смеси определялось по молекулярному весу и пересчитывалось на процентный состав, что соответствовало выходу хлористого винила по ацетилену.

При этом имелось в виду, что одновременно с реакцией гидрохлорирования происходит частичное разложение ацетилена на углерод и водород, что сопровождалось углеотложением на катализаторе, которое учитывалось



при регенерации катализатора по  $\text{CO}_2$ . Водород был обнаружен в газовой смеси, но в значительно меньших количествах по сравнению с рассчитанными по углеотложению. Поэтому выход хлористого винила определялся, как указано выше, из двухкомпонентной системы: ацетилен — хлористый винил \*.

При проведении опытов было показано, что выход хлористого винила существенно зависит от предварительной обработки катализатора хлористым водородом и условий, при которых она проводится. В табл. 1 сведены

Таблица 1

№ опыта	Обработка $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{HCl}$ -газом		Молек. вес получ. газовой смеси	Выход хлористого винила	Углеотло- жение
	длительность, час.	темп. в реакторе, $^{\circ}\text{C}$		в % к ацетилену	
1	Без предварительной обработки		41,44	42,3	10,6
3	9	20	43,63	48,3	9,1
5	7	300	40,70	40,3	Не учтено
19 (повторн.)	3	200—300	47,56	59,1	9,1

опыты: а) без предварительной обработки катализатора хлористым водородом (опыт 1); б) с предварительным пропусканием хлористого водорода при комнатной температуре в течение 9 час. с последующим подъемом температуры до температуры реакции (опыт 3); в) то же с одновременным подъемом температуры от комнатной до  $300^{\circ}$  в течение 3 час. (опыт 19).

Таблица 2

№ опыта	Ацетилен: хлористый водород	НС1 в ис- ходной га- зов. смеси, %	Молек. вес получ. газовой смеси	Выход хло- ристого винила	Углеотложе- ние	НС1, удаленный с катализатора после реакции, мл на 1 г катализ.
				в % к ацетилену		
8	1 : 0,60	37,5	39,21	36,2	11,0	4,2
7	1 : 1	50,0	42,13	44,2	Не учтено	8,1
19	1 : 1,25	55,5	47,56	59,1	9,1	12,9
9	1 : 1,85	65,0	48,29	61,1	Не учтено	31,6
12	1 : 2.60	72,0	48,92	62,8	3,7	118,5

Опыты проводились при  $300^{\circ}$ , загрузка катализатора была 50 мл (насыпной вес 0,53 г/мл.) Ацетилен подавался в реактор со скоростью 2,1 л/час, хлористый водород — со скоростью 2,3—2,4 л/час.

Из табл. 1 видно, что с предварительной обработкой катализатора хлористым водородом выход хлористого винила повышается до 59% при трехчасовой предварительной обработке катализатора с одновременным нагреванием реактора до температуры реакции.

Изучение влияния дозировки хлористого водорода в исходной газовой смеси на образование хлористого винила было проведено при соотношении ацетилена к хлористому водороду в пределах от 1 : 0,6 до 1 : 2,6.

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при незначительном избытке хлористого водорода (5,5%, опыт 19) над стехиометрическим соотношением в исходной газовой

\* В большинстве опытов наблюдалось образование до 0,5 мл жидких продуктов, конденсирующихся в двух слоях. Нижний слой соответствовал 10—15% раствору  $\text{HCl}$ , а верхний — смеси хлорпроизводных ацетилена. Подробно эти продукты не исследовались и не учитывались из-за незначительного их количества.

смеси резко возрастает выход хлористого винила (59,1%). С увеличением избытка HCl примерно в 4 раза (22%, опыт 12) дальнейшего значительного увеличения выхода хлористого винила не наблюдается (62,8%).

В указанных опытах было учтено количество хлористого водорода, ушедшего с катализатора после реакции: как видно из табл. 2, выход хлористого винила в некоторой степени зависит от количества HCl, оставшегося на катализаторе.

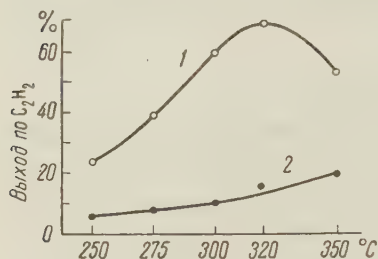


Рис. 1

адсорбированным при реакции и удаленным затем отдувкой. Интересно также наблюдать прогрессивное увеличение количества HCl на катализаторе при увеличении дозировки газа в исходной смеси, причём оно не оказывает существенного влияния на увеличение выхода хлористого винила. Вследствие экзотермичности реакции гидрохлорирования ацетилена в хлористый винил, существенным является выбор температурного режима. По термодинамическим расчетам, проведенным авторами на основании литературным данным<sup>(6, 7)</sup>, равновесие реакции гидрохлорирования ацетилена при комнатной температуре полностью сдвинуто в сторону образования хлористого винила. С повышением температуры, вследствие экзотермичности процесса, равновесие сдвигается влево. Однако в интервале 250—350° константа равновесия еще достаточно велика и меняется от  $3 \cdot 10^4$  до  $4,6 \cdot 10^2$ . В этом температурном интервале нами была изучена зависимость образования хлористого винила от температуры (см. рис. 1, 1); были также получены данные об изменении величины углеотложения в том же интервале температур (рис. 1, 2).

Как видно из рис. 1, выход хлористого винила растет с температурой, максимальный выход (~70%) лежит в пределах 300—320°. При 350° выход ниже, чем при 300°. В этих опытах ацетилен подавался со скоростью 1,9–2,1 и 4,1 л/час (при 320°), отношение ацетилена к хлористому водороду было 1 : 1,25. При этих параметрах активность катализатора не менялась в течение 4 час., что является достаточным для кинетических исследований процесса, которые проводятся в настоящее время.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Kainer, Koll. Zs., **113**, № 2, 121 (1949). <sup>2</sup> J. C. Vlughter et al., Chimica e L'Industria, **33**, 613 (1951); Chem. Abstr., **46**, 3321 (1952). <sup>3</sup> Р. Гольдштейн, Химическая переработка нефти, ИЛ, 1952. <sup>4</sup> Н. Н. Смирнов, Синтетические каучуки, 1954. <sup>5</sup> В. Н. Антонов, Хим. наука и промышл., **2**, № 1, 53 (1957). <sup>6</sup> В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1950. <sup>7</sup> В. Б. Фальковский, ЖОХ, **18**, 1639 (1948).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. БРОДСКИЙ, Р. А. КАЛИНЕНКО,  
член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ и В. Б. ТИТОВ

О ЗНАЧЕНИИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ  
КРЕКИНГЕ ЭТАНА

В статье рассматривается вопрос о доле цепной реакции при крекинге этана в температурном интервале 770—900°. Для более низких температур эта проблема в последнее время интенсивно исследуется (<sup>1-3</sup>, <sup>8</sup>). Однако механизм реакций крекинга и пиролиза, в особенности при высоких температурах, используемых в технике (<sup>4</sup>), нельзя считать до конца выясненным.

Для решения поставленной задачи были проведены измерения активностей различных продуктов, полученных при крекинге смеси этана с добавками метана, меченого радиоуглеродом C<sup>14</sup>. Методика проведения указанных

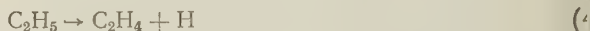
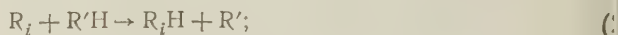
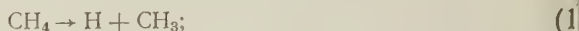
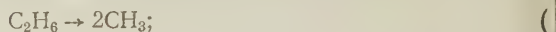
Таблица 1

t, сек.	Т-ра в °C	Активность полученных газов Активность исходной смеси · 10 <sup>5</sup> *				
		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> (кокс)
0,14	770 ± 3	7,1 ± 3,3	5,4 ± 1,5	15,8	0,14	2,8 ± 0,1
0,185		8,6 ± 3,7	7,9 ± 1,9	38	0,65	—
0,260		14,4 ± 5,6	13,8 ± 2,8	42,5	1,64	3,94 ± 0,2
0,415		19 ± 4,7	22 ± 1,9	74	3,5	6,35 ± 0,4
0,82		24 ± 5,6	52 ± 3,7	131	10,3	17,2 ± 0,9
0,008	840 ± 3	10,8 ± 5	9,32 ± 0,5	—	—	5,05 ± 0,1
0,026		80,5 ± 5	67,2 ± 2	—	—	14,4 ± 0,6
0,0415		80,5 ± 3	93,5 ± 5	—	—	28,8 ± 0,3
0,0625		86 ± 4	107 ± 3	—	—	30,7 ± 1,5
0,0735		75 ± 4	135 ± 5	—	—	—
0,0078	890 ± 3	87	146,5	248	9,75	0,35
0,0117		99	162	271	13,9	4,25
0,0152		126	247	400	24,2	17,3
0,0156		124	254	402	24	14,2
0,0192		138	297	477	39,5	—

\* В тех случаях, когда ошибка в измерении активности не указана, она не превышает 3%.

опытов описана в статье (<sup>5</sup>). Полученные данные для трех температур: 770, 840 и 890° приведены в табл. 1. При обработке результатов учитывалось, что рассматриваемые опыты проводились в условиях полного или почти полного перемешивания в «кипящем» слое (<sup>5</sup>). Это позволяет свести задачу к решению системы алгебраических уравнений.

Сохраняя обозначения, принятые в (5), введем дополнительно в рассмотрение следующие элементарные процессы \*.



с константами, равными, соответственно,  $k_1$ ,  $k'_1$ ,  $k_{2(R_i)}$ ,  $k_{3(R_i, R_j)}$  ( $= k_3$  при  $R_iR_j \neq H$ ) и  $k_4$ .

В дальнейшем будут использованы также величины

$$k_2 = \sum_{R_i} k_{2(R_i)} \frac{[R_i]}{[R]} \quad (R = \sum R_i) \quad (5)$$

и усредненное значение константы рекомбинации  $k_3$ .

Специальный анализ, проведенный с учетом того обстоятельства, что в реакционной смеси активность метана много больше активностей остальных газов, в то время как общая концентрация  $[CH_4] \ll [M]$ , и с использованием ряда экспериментальных оценок \*\*, дает для зависимости концентраций различных активных продуктов от времени  $t$  следующие выражения (активные продукты обозначаются \*).

$$\begin{aligned} \Delta &= [CH_4^*]_0 - \alpha [CH_4^*] = \\ &= k_2 [CH_4^*]_0 [R] t \frac{(1 + \bar{k}_3 t [R])}{1 + k_{2(CH_3)} [M] t + \bar{k}_3 [R] t}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$[C_2H_6^*] = \frac{k_3 [CH_3^*] [CH_3^*]}{1 + kt}; \quad (7)$$

$$[C_3^*] = \frac{k_3 [CH_3^*] [C_2H_5]}{1 + t f_{C_3}(t)}; \quad (8)$$

$$[C_4^*] = \frac{k_3 [C_2H_5^*] [CH_5]}{1 + t f_{C_4}(t)}, \quad (9)$$

где в используемом приближении

$$\begin{aligned} [R] &= \frac{1}{4 \bar{k}_3 t} \left[ \sqrt{1 + 16 k_1 \bar{k}_3 t^2 [C_2H_6]} - 1 \right]; \\ [CH_3^*] &= \frac{k_2 [CH_4^*] [R] t}{1 + k_{2(CH_3)} [M] t + \bar{k}_3 t [R]}; \\ [CH_3] &= \frac{2k_1 [C_2H_6] t + k_2 [CH_4] [R] t}{1 + k_{2(CH_3)} [M] t + \bar{k}_3 t [R]}; \\ [C_2H_5] &= \frac{k_2 [C_2H_6] [R] t}{(1 + k_{2(CH_3)} [M] t + \bar{k}_3 t [R]) + k_4 t}, \end{aligned} \quad (10)$$

\* Влияние возможного участия в реакции дополнительной молекулы М может быть включено в соответствующую константу, так как опыты проводились при одинаковом давлении.

\*\* Использовались главным образом те экспериментальные результаты, согласно которым активность  $C_3$  превышает активность всех остальных образующихся продуктов (табл. 1) и что распад  $C_2H_6^*$  не является основным путем образования активного этилена. Учитывался также и характер зависимости различных продуктов от  $t$ .



$f_{C_3}(t)$  и  $f_{C_4}(t)$  обозначают функции уничтожения  $C_3^*$  и  $C_4^*$ , причем  $[C_3^*](1 + tf_{C_3}(t)) \cong [C_3^*] + 2[C_2H_4^*] + 2[C_4^*] - 2kt[C_2H_6^*]$ .

При этом константу скорости цепной реакции  $k_c$ , протекающей через элементарный акт (4), можно выразить в виде

$$k_c = \frac{k_4[C_2H_5]}{[C_2H_6]} = \frac{k_4 t \cdot k_2 [R]}{1 + k_2(C_2H_5) [M] t + \bar{k}_3 t [R] + k_4 t} \quad (11)$$

Полученные данные позволяют непосредственно найти верхнюю границу  $k_c$  с помощью неравенства

$$k_c < \frac{k_2 k_4 t [R]}{(1 + \bar{k}_3 t [R] + k_2(C_2H_5) [M] t)} \leq \frac{[C_3^*]}{[C_4^*]} \frac{[C_2H_4^*]}{t [CH_4^*]} \quad (12)$$

Подстановка экспериментальных значений в (12) дает  $k_c/k < \sim 0,05$  при 770 и  $k_c/k < \sim 0,05 \div 0,1$  при 890°. Таким образом, уже предварительная оценка показывает, что доля цепной реакции в суммарном процессе крекинга является в рамках общепринятой схемы в рассматриваемом случае весьма малой.

Для определения точных значений  $k_c$  и установления величины элементарных констант оказывается необходимым дополнительно привлечь термодинамические соображения, связывающие  $k_1$  и  $k_3$ , причем достаточно найти значение  $k_1 \bar{k}_3$ , входящее в выражение для  $[R]$ . Имеющиеся табличные данные термодинамических функций<sup>(6)</sup> позволяют вычислить константы равновесия<sup>\*</sup>  $K_I = (k_1')^2/k_1 k_3$  и  $K_{II} = k_1/k_3$ , которые равны, соответственно, 0,10 и  $1,8 \cdot 10^9$  при 770°; 4,6 и  $2,4 \cdot 10^{10}$  при 840°; 70 и  $1,13 \cdot 10^{11}$  при 890°.

В предположении наличия только бимолекулярной рекомбинации мы имеем основания подставить  $k_1' = 10^{13} e^{-101/R T}$ . Комбинируя затем  $K_I$  и  $K_{II}$ , находим значение  $k_3$ , равное  $7,1 \cdot 10^{-13}$  при 770°;  $6 \cdot 10^{-13}$  при 840° и  $4,5 \cdot 10^{-13}$  при 890°. Подстановка указанных  $k_3$  в выражение для  $K_{II}$  дает для величины  $k_1$  значения, близкие к определенным в работе<sup>(7)</sup>. Значение  $k_3$ , полученное в предположении двойного соударения при рекомбинации, обладает стерическим множителем порядка  $10^{-3}$  и мало отличается от стандартного значения для тройного соударения при исследованном давлении; поэтому мы приняли  $k_1 \bar{k}_3$  равным  $2,8 \cdot 10^{-16}$  при 770°,  $2,14 \cdot 10^{-15}$  при 840° и  $9,33 \cdot 10^{-15}$  при 890°. Эти значения получаются при подстановке в  $K_I$  избранного значения  $k_1'$  с множителем  $\sim 1/3$ . Комбинируя приведенные выше формулы, далее из экспериментальных данных можно получить значения  $k_2(C_2H_5)$ , равные  $2,2 \cdot 10^{-16}$  при 770° и  $4 \cdot 10^{-16}$  при 890°, что соответствует энергии активации  $12 \pm 2$  ккал и стерическому фактору порядка  $10^{-3}$ .

На возможность столь малых стерических факторов в реакциях типа (2) указывалось ранее<sup>(8,9)</sup>. Для величины  $k_2/k_3$  получаются значения  $2,8 \cdot 10^{-3}$  при 770° и  $3,3 \cdot 10^{-2}$  при 890°. Столь большой рост последней величины следует связать, по-видимому, с увеличением доли радикалов H. Отношение  $k_3/\bar{k}_3$  по этой же причине растет примерно от единицы при 770° до 2,5 при 890°. Оценка  $k_3$  из экспериментальных данных дает, в согласии с предыдущими соображениями, значение  $\sim 5 \cdot 10^{-13}$ . Величина предэкспоненты у  $k_4$  оказывается в  $10^3$  раз меньше стандартного значения. Подстановка определенных выше констант в выражение (4) дает для отношения  $k_c/k$  значение порядка 0,03.

\* Константы различных процессов рекомбинации приравниваются; концентрации записываются в молекулах/куб. сантиметр.

В заключение авторы выражают благодарность за дискуссии В. В. Воеводскому и В. И. Веденееву.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
18 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954; В. В. Воеводский, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 415. <sup>2</sup> O. F. Rice, R. E. Varnerin, J. Am. Chem. Soc., **76**, № 2, 324 (1956). <sup>3</sup> C. N. Hinshelwood et al., Proc. Roy. Soc., A **229**, № 1117, 143 (1955). <sup>4</sup> К. П. Лавровский, А. М. Бродский, Доклад на 4-м Международн. нефт. конгрессе в Риме 1956; Хим. наука и пром., № 2 (1957). <sup>5</sup> А. М. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, В. Б. Титов, ДАН, **116**, № 5 (1957). <sup>6</sup> F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953; А. М. Гурвич, А. В. Фрост, Уч. зап. МГУ, в. 164, 123 (1953). <sup>7</sup> C. H. Leigh, M. Szwarc, J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc., **77**, № 8, 2193 (1955). <sup>8</sup> А. Д. Степухович, ЖФХ, **30**, № 11, 2387 (1956). <sup>9</sup> E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, N. Y., 1954.

М. И. ВИННИК, Р. С. РЯБОВА и Н. М. ЧИРКОВ

# КИНЕТИКА КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОИЛМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 VI 1957)

Вопросу о природе элементарного акта кислотно-каталитических процессов посвящена обширная литература, однако чаще всего выдвигаемые механизмы основываются только на формальных кинетических закономерностях. В настоящей работе была сделана попытка обнаружить частицы, принимающие участие в элементарном акте кислотных процессов, и сопоставить константу скорости с их концентрацией. В качестве модельной нами была выбрана реакция декарбонилирования бензоилмуравьиной кислоты  $C_6H_5COCOON \rightarrow CO + C_6H_5COOH$ . Эллиот и Гаммик<sup>(1)</sup> исследовали кинетику декарбонилирования  $C_6H_5COCOON$  по скорости выделения  $CO$ .

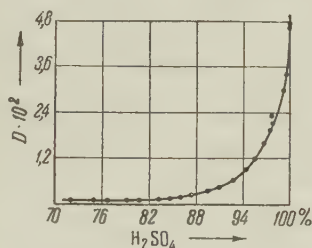


Рис. 1

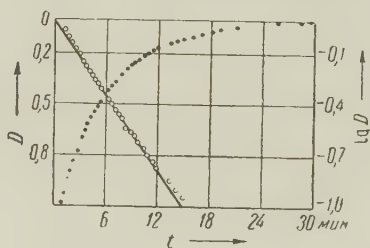


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов  $C_6H_5COCOON$  в  $H_2SO_4$  от концентрации  $H_2SO_4$ ;  $T = 15^\circ$

Рис. 2. Кинетическая кривая реакции декарбонилирования  $C_6H_5COCOON$  на 99,94%  $H_2SO_4$  и ее логарифмическая анаморфоза;  $T = 15^\circ$

Ими было установлено, что относительно  $C_6H_5COCOON$  реакция мономолекулярна, а в ходе процесса константа скорости  $K$  сохраняет свое постоянство практически до полного разложения. Каталитическое действие  $H_2SO_4$  они изучали в узком диапазоне концентраций кислоты (от 94,05 до 98%). В этом интервале концентраций эффективная константа скорости  $K$  примерно пропорциональна квадрату кислотности среды.

Растворы бензоилмуравьиной кислоты в воде и разбавленных растворах серной кислоты не поглощают в видимой области спектра. При растворении  $C_6H_5COCOON$  в концентрированной  $H_2SO_4$  (80—90%) появляется поглощение в видимой области спектра; такой раствор можно обесцветить, разбавив его водой. Коэффициент поглощения, например  $\varepsilon^{400}$ , раствора бензоилмуравьиной кислоты в серной кислоте сильно повышается при увеличении концентрации  $H_2SO_4$  (см. рис. 1).

В настоящей работе скорость декарбонилирования растворов  $C_6H_5COCOON$  в  $H_2SO_4$  измерялась по скорости уменьшения оптической плотности раствора при  $\lambda = 400$  м $\mu$ . Измерения оптической плотности производились на спектрофотометре СФ-4 в кварцевых кюветах.

На рис. 2 представлена одна типичная кинетическая кривая процесса декарбонилирования (зависимость оптической плотности раствора  $D$  от времени  $t$ ) и ее логарифмическая анаморфоза.

Влияние кислотности среды  $h_0$  на величину  $K$  исследовалось в интервале концентраций  $H_2SO_4$  от 85,46 до 99,94% при  $T = 15^\circ$ . В табл. 1 и на рис. 3

представлены эти данные. В области кислотностей от  $h_0 = 10^{8,06}$  до  $h_0 = 10^{9,4}$  имеется прямолинейная зависимость между  $\lg K$  и функцией кисло-

Таблица 1

NH <sub>3</sub> п.п.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	H <sub>0</sub>	K, мин <sup>-1</sup>	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	K/C <sub>2</sub>
1	85,46	-8,06	$7,95 \cdot 10^{-6}$	0,97	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,24
2	89,77	-8,6	$8,32 \cdot 10^{-5}$	0,92	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,23
3	92,0	-8,9	$2,57 \cdot 10^{-4}$	0,84	0,16	$1,36 \cdot 10^{-3}$	0,2
4	94,34	-9,24	$1,17 \cdot 10^{-3}$	0,82	0,28	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,22
5	95,61	-9,43	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,61	0,38	$1,17 \cdot 10^{-2}$	0,24
6	96,2	-9,55	$3,75 \cdot 10^{-3}$	0,55	0,43	$1,62 \cdot 10^{-2}$	0,23
7	96,63	-9,60	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,51	0,47	$2,08 \cdot 10^{-2}$	0,2
8	96,74	-9,62	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,48	0,50	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,23
9	97,36	-9,74	$7,18 \cdot 10^{-3}$	0,42	0,54	$3,27 \cdot 10^{-2}$	0,22
10	97,39	-9,75	$7,57 \cdot 10^{-3}$	0,42	0,55	$3,38 \cdot 10^{-2}$	0,22
11	97,76	-9,83	$9,67 \cdot 10^{-3}$	0,38	0,58	$4,27 \cdot 10^{-2}$	0,23
12	97,82	-9,85	$11,5 \cdot 10^{-3}$	0,36	0,60	$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,25
13	98,18	-9,92	$1,46 \cdot 10^{-2}$	0,32	0,62	$5,7 \cdot 10^{-2}$	0,26
14	98,80	-10,02	$2,64 \cdot 10^{-2}$	0,24	0,67	$9 \cdot 10^{-2}$	0,29
15	99,18	-10,21	$3,93 \cdot 10^{-2}$	0,19	0,69	0,12	0,33
16	99,47	-10,38	$7,09 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,7	0,18	0,39
17	99,90	-10,83	$14,4 \cdot 10^{-2}$	0,03	0,56	0,41	0,35
18	99,94	-10,93	0,16	0,03	0,52	0,45	0,36

Примечание. Значения  $K$  для 85,46; 89,77 и 92% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> получены экстраполяцией из скоростей при высоких температурах.

ности  $H_0$ :  $\lg K + 1,8 H_0 = \text{const.}$  При высших кислотностях наблюдается отклонение от этой зависимости, и в области, близкой к 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, константа скорости возрастает даже медленнее, чем следовало ожидать при про-

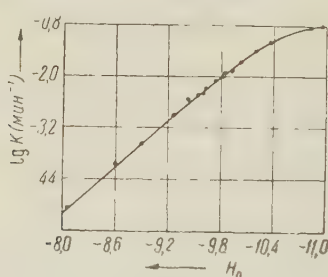


Рис. 3

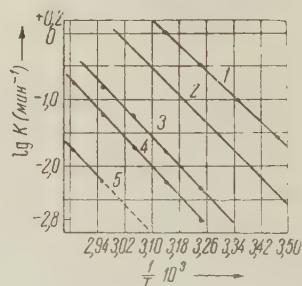


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\lg K$  от функции кислотности  $H_0$  при  $T = 15^\circ$

Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости декарбонилирования бензоилмуравьиной кислоты при различных концентрациях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 1 —  $C = 98,56\%$ ,  $E = 22,1$  ккал/моль; 2 —  $C = 96,2\%$ ,  $E = 22,7$  ккал/моль; 3 —  $C = 92\%$ ,  $E = 25,2$  ккал/моль; 4 —  $C = 89,77\%$ ,  $E = 25$  ккал/моль; 5 —  $C = 85,46\%$ ,  $E = 25$  ккал/моль.

порциональности между  $\lg K$  и  $H_0$ . Температурная зависимость  $K$  определялась для растворов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCOONH в 98,80; 96,2; 92; 89,77 и 85,46% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, но в узком диапазоне температур. Как видно из рис. 4, эти данные укладываются в уравнение Аррениуса, но определенная таким образом энергия активации оказывается, зависит от концентрации кислоты.

Из того факта, что растворы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCOON в концентрированных и разбавленных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отличаются по окраске, можно сделать вывод, что в этих средах бензоилмуравьиная кислота находится в различных формах. Есть основание полагать, что C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCOON, растворенная в разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, находится в неионизированном состоянии, а при увеличении кислотности среды (концентрации кислоты) она подвергается ионизации (протонизации). В 72% и более разбавленных раствор



при  $\lambda = 400$  мμ  $\epsilon = 7,0$ . Эту величину мы принимаем за коэффициент поглощения неионизованной формы бензоилмуравьиной кислоты.

Для определения константы основности кроме  $\epsilon_0$  необходимо знать коэффициент поглощения ионизованной  $\epsilon_1$  формы и функцию кислотности среды  $H_0$ . Значения  $H_0$  для растворов  $H_2SO_4$  при  $15^\circ$  были нами измерены. Если известны оптические плотности  $D = \epsilon_0 C_0 + \epsilon_1 C_1$  в растворах с разной кислотностью, то  $\epsilon_1$  определяется из уравнения

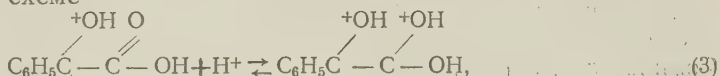
$$\Delta H_0 = \lg \frac{D_1 - \epsilon_1}{D_2 - \epsilon_2} + \lg \frac{D_2 - \epsilon_0}{D_1 - \epsilon_0}, \quad (1)$$

где  $\Delta H_0$  — разность функций кислотности растворов с оптическими плотностями  $D_1$  и  $D_2$ . Определив  $\epsilon_1$ , можно вычислить значение  $pK_1$  реагента.

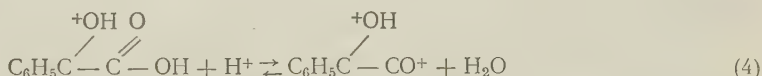
При определении  $\epsilon_1$  мы встретились со следующим фактом. Если воспользоваться значениями  $D$  в интервале концентрации от 90 до 96%  $H_2SO_4$ , то среднее значение  $\epsilon_1$ , вычисленное по уравнению (1), равно  $2,95 \cdot 10^2$  и  $pK_1 = -9,63$ . В действительности же при концентрациях  $H_2SO_4$ , близких к 100%, оптические плотности  $C_6H_5COCOON$  выше, чем следовало бы ожидать по экстраполяции из значения  $pK_1$ , вычисленного в интервале от 90 до 96%  $H_2SO_4$  (например, при  $C_{H_2SO_4} = 99,94\%$   $D = 4,7 \cdot 10^2$ ). Если же определить  $\epsilon_1$  из значений  $D$  в интервале  $C_{H_2SO_4}$  от 95 до 99,94%, то  $\epsilon_1^{400} = 53$ . Такое различие в значениях  $\epsilon_1$  не может быть объяснено погрешностью измерений. Мы принимаем, что появление избыточной оптической плотности при  $\lambda = 400$  мμ растворов  $C_6H_5COCOON$  в  $H_2SO_4$  при концентрациях выше 95% связано с появлением заметных концентраций новой формы — дважды протонизованной бензоилмуравьиной кислоты. Ионизация по типу



не может быть принята для первой протонизации  $C_6H_5COCOON$ . Если принять схему (2), получаются слишком малые значения  $\epsilon$  для ионизованной формы и не могут быть объяснены наблюдаемые на опыте большие значения  $\epsilon$  при высоких кислотностях. Вторая протонизация может протекать либо по схеме



либо по схеме



При учете уменьшения концентрации однажды ионизованной формы с увеличением  $h\nu$   $\lg K$  будет прямолинейной функцией от  $H_0$  в случае ионизации по схеме (3) и от  $J_0$  в случае ионизации по схеме (4). Согласно нашим опытным данным  $\lg K$  является прямолинейной функцией от  $H_0$  при учете изменения  $C_1$ . Величину  $pK_1 = -9,63$ , определенную в интервале концентраций  $H_2SO_4$  от 90 до 96%, мы относим за счет однажды протонизованной формы. Коэффициент поглощения  $\epsilon_2$  и  $pK_2$  дважды ионизованной формы могут быть вычислены из уравнений

$$D = \epsilon_0 C_0 + \epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2; \quad H_0 = pK_2 + \lg \frac{C_1}{C_2}, \quad (5)$$

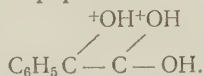
где однажды ионизованная форма является основанием.

Пользуясь уравнениями (5), из значений  $D$  в интервале концентраций  $H_2SO_4$  от 97 до 99,94% были вычислены  $\epsilon_2 = 0,95 \cdot 10^3$  и  $pK_2 = -10,96$ .

Итак, по нашему мнению, в серной кислоте  $C_6H_5COCOON$  находится в трех формах: в виде неионизованной ( $C_0$ ), однажды протонизованной ( $C_1$ ) и дважды протонизованной ( $C_2$ ).

Значения  $pK_1$  и  $pK_2$  использованы для вычисления относительных концентраций  $C_0$ ,  $C_1$  и  $C_2$  в зависимости от кислотности среды. Какая же из этих форм  $C_6H_5COCOON$  является реакционноспособной? Естествен-

но, что непротонизованная форма не реакционноспособна. Однажды протонизованная форма также не реакционноспособна, так как не наблюдается прямолинейной пропорциональности между константой скорости  $K$  и  $C_1$ . Как видно из табл. 1, в интервале изменений  $K$  от  $8 \cdot 10^{-6}$  до  $0,16 \text{ мин}^{-1}$   $K/C_2$  почти постоянно. На основании этого мы считаем, что в лимитирующем акте декарбонилирования бензоилмуравьиной кислоты принимает участие дважды ионизованная форма



Для вывода уравнения скорости процесса обозначим константу равновесия первой протонизации  $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$  через

$$K_1 = \frac{a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{B}} a_{\text{H}^+}} = \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}} a_{\text{H}^+}} \frac{f_{\text{BH}^+}}{f_{\text{B}}} = \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}} \frac{1}{h_0} \quad (6)$$

и константу равновесия второй протонизации  $\text{BH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}_2^{++}$  через

$$K_2 = \frac{a_{\text{BH}_2^{++}}}{a_{\text{BH}^+} a_{\text{H}^+}} = \frac{C_{\text{BH}_2^{++}}}{C_{\text{BH}^+} a_{\text{H}^+}} \frac{f_{\text{BH}_2^{++}}}{f_{\text{BH}^+}} = \frac{C_{\text{BH}_2^{++}}}{C_{\text{BH}^+}} \frac{1}{h_+} \quad (7)$$

Используя уравнение баланса  $C_0 + C_1 + C_2 = C$  и соотношения (6) и (7), получим общее выражение для концентрации дважды ионизованной формы  $C_{\text{BH}_2^{++}} = \frac{K_1 K_2 h_0 h_+}{1 + K_1 h_0 + K_1 K_2 h_0 h_+} C$ . Принимая, что молекулы  $\text{BH}_2^{++}$  находятся в равновесии с активированным комплексом  $(\text{BH}_2^{++})^*$ , уравнение скорости процесса можно выразить так:

$$-\frac{dC}{dt} = W = K'_{\text{ист}} \frac{a_{(\text{BH}_2^{++})^*}}{f_{(\text{BH}_2^{++})^*}} = K_{\text{ист}} \frac{C_{\text{BH}_2^{++}} f_{\text{BH}_2^{++}}}{f_{(\text{BH}_2^{++})^*}} \quad (8)$$

В данном процессе состав активированного комплекса  $(\text{BH}_2^{++})^*$  такой же, как и дважды протонизованной молекулы  $\text{BH}_2^{++}$ . Поэтому имеются все основания считать, что коэффициенты активностей активированного комплекса  $f_{(\text{BH}_2^{++})^*}$  и дважды протонизованной молекулы  $f_{(\text{BH}_2^{++})}$  равны.

Приняв, что  $f_{\text{BH}_2^{++}} = f_{(\text{BH}_2^{++})^*}$ , получаем

$$-\frac{dC}{dt} = K_{\text{ист}} C_{\text{BH}_2^{++}} = K_{\text{ист}} \frac{K_1 K_2 h_0 h_+}{1 + K_1 h_0 + K_1 K_2 h_0 h_+} C = KC; \quad (9)$$

$K_{\text{ист}}$  — истинная константа скорости.

Как видно из уравнения (9), при наличии нескольких равновесных форм реагирующего вещества в случае мономолекулярности процесса определенная опытным путем константа скорости  $K$  является эффективной. Эффективная константа представляет собой произведение истинной константы скорости на долю реакционноспособных молекул из общего числа молекул реагирующего вещества. Только в том случае, когда все молекулы реагирующего вещества находятся в реакционноспособной форме (в нашем случае в виде  $\text{BH}_2^{++}$ ), определяемая константа скорости является истинной. Так как при концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 99,94\%$  достигаются большие концентрации  $C_{\text{BH}_2^{++}}$  ( $0,4C$ ), то энергии активации при таких кислотностях ( $E = 21,8 \text{ ккал моль}$ ) может быть принята за истинную.

Приняв  $E_{\text{ист}} = 21,8 \text{ ккал моль}$ , мы вычислили предэкспонент процесса; эта величина равна  $1,5 \cdot 10^{14}$ , что близко к нормальным значениям предэкспонентов для мономолекулярных процессов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
12 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. W. Elliott, D. L. Hamrick, J. Chem. Soc., 1951 3402.

М. Е. ДЯТКИНА и Е. М. ШУСТОРОВИЧ

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТЫ СИСТЕМ ИЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ  
ПЯТИ-, ШЕСТИ- И СЕМИЧЛЕННЫХ КОЛЕЦ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 29 VI 1957)

Одним из крупных достижений квантовой химии было предсказание того, что цикл  $C_5H_5$ , имеющий одно свободное место на выгодной молекулярной орбите (МО), должен быть устойчив в виде однозарядного аниона, а цикл  $C_7H_7$ , имеющий только три выгодные МО, на которых могут разместиться только 6  $\pi$ -электронов,— в виде однозарядного катиона. Эти предсказания были подтверждены получением аниона  $C_5H_5^-$  (например, в  $C_5H_5Na$ ,  $(C_5H_5)_2Mn$  и др. <sup>(1)</sup>) и катиона тропилия  $C_7H_7^+$  <sup>(2)</sup>. Недавно появилось сообщение о синтезе устойчивого карбониевого катиона из трех конденсированных шестичленных колец (V в табл. 1 <sup>(3)</sup>), причем указано, что возможность существования этого катиона была ранее предсказана при произведенном Дьюаром и Петитом <sup>(4)</sup> расчете по методу МО, который привел к выводу о значительной стабильности такого катиона.

В связи с этим нас заинтересовал вопрос о МО систем из трех конденсированных колец, включающих пяти- и семичленные циклы, и мы произвели расчет энергий МО таких систем по обычному методу МО в приближении ЛКАО. Результаты расчета, выраженные через кулоновские интегралы  $S$  и резонансные интегралы  $\beta$ , приведены в табл. 1, где даны энергии всех выгодных МО и двух низших невыгодных. Наш расчет подтверждает вывод Дьюара и Петита относительно системы V, поскольку у этой системы имеется 6 выгодных МО для 12 электронов, а 13-й  $\pi$ -электрон должен находиться на орбите, обменная энергия которой равна нулю, так что можно ожидать легкого отрыва этого электрона, тогда как энергия занятых МО достаточна для обеспечения стабильности системы  $C_{13}H_{13}^+$  ( $12C + 17,82\beta$ ).

У систем III, IV, VI и VII, как показывает расчет, число выгодных МО равно числу наличных пар  $\pi$ -электронов, так что такие системы должны существовать в виде нейтральных молекул, в соответствии с возможностью написать для них структурные формулы с двойными связями и со всеми четырехвалентными атомами C.

Далее, мы нашли, что у системы II с 11  $\pi$ -электронами имеется 6 выгодных МО, так что такая конденсированная система должна обладать тенденцией к присоединению лишнего электрона с образованием  $C_{11}H_{11}^-$ . Интересно отметить, что у пенталина такой тенденции нет (у него имеется 4 выгодных МО и 8  $\pi$ -электронов), и конденсация третьего шестичленного кольца к нафталину в V также не приводит к появлению свободного места на выгодной МО, так что наличие такого свободного места является специфической особенностью именно системы II из двух пятичленных и одного шестичленного циклов. Обратное положение имеет место у системы VIII, у которой есть только 7 выгодных МО и 15  $\pi$ -электронов, так что цикл  $C_{16}H_{16}$  должен быть, как и тропилий, устойчив в виде однозарядного катиона. Система VIII также отличается от системы из двух конденсированных семичленных колец («гепталины»), у которой есть 5 выгодных МО и одна МО с нулевой обменной энергией. Наиболее интересными представляются нам результаты для систем I и IX. Для первой из них мы нашли 6 выгодных МО, тогда как число  $\pi$ -электронов равно 10. Это означает, что у цикла  $C_{10}H_{10}$  (I) можно ожидать тенденции к присоединению 2 лишних электро-



нов с образованием двухзарядного аниона. Следует, правда, заметить, что присоединение 2 лишних электронов может быть затруднено из-за их отталкивания. С другой стороны, в случае IX имеются 16  $\pi$ -электронов и только 7 выгодных МО, так что такая система должна стремиться отдать 2 электрона с переходом в двухзарядный катион. Поскольку в этом случае нет препятствий, связанных с отталкиванием электронов, мы полагаем, что такая конденсированная система из 3 семичленных колец должна существовать в виде соли  $[C_{16}H_{16}]^{2+}X^{2-}$ .

Таблица 1

Энергия молекулярных орбит

I	II	III	IV	V
$C + 2,52 \beta$ $C + 1,53 \beta$ $C + 1,53 \beta$ $C + 0,57 \beta$ $C + 0,35 \beta$ $C + 0,35 \beta$	$C + 2,49 \beta$ $C + 1,62 \beta$ $C + 1,62 \beta$ $C + 0,81 \beta$ $C + 0,62 \beta$ $C + 0,46 \beta$	$C + 2,48 \beta$ $C + 1,71 \beta$ $C + 1,68 \beta$ $C + 1,00 \beta$ $C + 0,83 \beta$ $C + 0,48 \beta$	$C + 2,47 \beta$ $C + 1,68 \beta$ $C + 1,68 \beta$ $C + 1,00 \beta$ $C + 0,83 \beta$ $C + 0,64 \beta$	$C + 2,45 \beta$ $C + 1,73 \beta$ $C + 1,73 \beta$ $C + 1,00 \beta$ $C + 1,00 \beta$ $C + 1,00 \beta$
$C - 1,00 \beta$ $C - 1,88 \beta$	$C - 0,62 \beta$ $C - 1,21 \beta$	$C - 0,28 \beta$ $C - 0,59 \beta$	$C - 0,28 \beta$ $C - 1,00 \beta$	$C$ $C - 1,00 \beta$ $C - 1,00 \beta$
Число электронов 10	11	12	12	13
VI	VII	VIII	IX	X
$C + 2,43 \beta$ $C + 1,77 \beta$ $C + 1,77 \beta$ $C + 1,21 \beta$ $C + 1,13 \beta$ $C + 1,00 \beta$ $C + 0,24 \beta$	$C + 2,45 \beta$ $C + 1,79 \beta$ $C + 1,79 \beta$ $C + 1,30 \beta$ $C + 1,13 \beta$ $C + 0,76 \beta$ $C + 0,24 \beta$	$C + 2,42 \beta$ $C + 1,80 \beta$ $C + 1,80 \beta$ $C + 1,33 \beta$ $C + 1,24 \beta$ $C + 1,10 \beta$ $C + 0,45 \beta$	$C + 2,41 \beta$ $C + 1,83 \beta$ $C + 1,83 \beta$ $C + 1,34 \beta$ $C + 1,34 \beta$ $C + 1,30 \beta$ $C + 0,62 \beta$	$C + 2,54 \beta$ $C + 1,74 \beta$ $C + 1,72 \beta$ $C + 1,18 \beta$ $C + 1,00 \beta$ $C + 0,68 \beta$ $C$
$C - 0,46 \beta$ $C - 0,71 \beta$	$C - 0,33 \beta$ $C - 0,71 \beta$	$C - 0,31 \beta$ $C - 0,45 \beta$	$C - 0,21 \beta$ $C - 0,21 \beta$	$C - 0,51 \beta$ $C - 1,00 \beta$
Число электронов 14	14	15	16	13

Система X обладает такими же по характеру МО, как и V.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность М. Е. Вольпину, обратившему наше внимание на эту проблему.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
26 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 95 (1956). <sup>2</sup> W. von E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc., 76, 3203 (1954). <sup>3</sup> R. Pettit, Chemistry and Industry, 1956, p. 1306. <sup>4</sup> M. J. S. Dewar, R. Pettit, цит. по (<sup>3</sup>).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КИСЕЛЕВ

**АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НА ПОВЕРХНОСТИ  
КОМПЛЕКСОВ ИЗ МОЛЕКУЛ АДСОРБАТА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 27 VI 1957)

Наряду с полимолекулярной адсорбцией паров, хорошо описываемой уравнением БЭТ при больших энергиях адсорбции, когда взаимодействиями между молекулами адсорбата можно пренебречь<sup>(1, 2)</sup>, весьма распространены случаи, когда большую роль играет взаимодействие адсорбированных молекул, приводящее к образованию на поверхности комплексов; в случае воды молекулы в этих комплексах связываются водородными связями<sup>(3-5)</sup>. Представляет интерес в связи с этим рассмотреть адсорбцию пара с учетом распространения комплексов молекул адсорбата как перпендикулярно к поверхности, так и вдоль нее.

Распространение комплексов вдоль поверхности после локализации молекул на первичных активных центрах рассматривалось в работах<sup>(4-9)</sup>. Однако в случаях, подобных адсорбции паров воды на графитированных сажах, такие центры отсутствуют. Поэтому мы рассмотрим здесь случай адсорбции пара на однородной поверхности, не несущей каких-либо специфических для данного адсорбата центров. При этом, как и в картине БЭТ, мы рассмотрим общий случай ван-дер-ваальсовых взаимодействий в поверхностном слое.

Применим метод квазихимических равновесий, который был использован нами при термодинамическом выводе уравнения БЭТ<sup>(1)</sup>. Рассмотрим цепь квазихимических реакций:

1. Первичная реакция образования единичных комплексов:

молекула пара + свободная поверхность  $\rightleftharpoons$  единичный комплекс  
Константа равновесия<sup>(1)</sup>

$$K_1 = \theta_1 / p\theta_0 \text{ или } K'_1 = \theta_1 / h\theta_0, \quad (1)$$

где  $\theta_1$  — доля поверхности, занятой единичным комплексом;  $\theta_0$  — доля свободной поверхности;  $p$  — давление пара и  $h = p/p_s$  — относительное давление пара;  $K'_1 = K_1 p_s$

2. Образование кратных комплексов вдоль поверхности:

единичный комплекс + единичный комплекс  $\rightleftharpoons$   
 $\rightleftharpoons$  двойной горизонтальный комплекс,

единичный комплекс + двойной горизонтальный комплекс  $\rightleftharpoons$   
 $\rightleftharpoons$  тройной горизонтальный комплекс и т. д. \*.

Константы этих равновесий

$$K_2 = \theta_2 / \theta_1 \theta_1; \quad K_3 = \theta_3 / \theta_1 \theta_2, \dots, \quad (2)$$

\* Возможностью образования кратных комплексов из кратных же пренебрегаем.

где  $\theta_2, \theta_3, \dots$  — доли поверхности адсорбента, занятые двойными, тройными и т. д. горизонтальными комплексами. Эти константы, строго говоря, неодинаковы, так как энергия и энтропия адсорбции зависят от координации. Учет этой зависимости вводит, однако, новую константу<sup>(6)</sup>. Поэтому, по аналогии с допущением в уравнении БЭТ для вертикальных комплексов<sup>(10)</sup>, допустим, что

$$K_2 \approx K_3 \approx \dots = K_n. \quad (3)$$

Если адсорбция остается мономолекулярной, т. е. вертикальных комплексов не образуется, то общая степень заполнения монослоя, согласно (1) и (2) при условии (3):

$$\begin{aligned} \theta' &= \frac{\alpha}{\alpha_m} = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots = \\ &= \theta_1 [1 + K_n \theta_1 + (K_n \theta_1)^2 + \dots] = \frac{\theta_1}{1 - K_n \theta_1} \end{aligned} \quad (4)$$

(выражая через  $1/(1 - K_n \theta_1)$  соответствующую сумму членов геометрической прогрессии)\*. Вводя  $\theta_1$  из (1) и подставляя  $\theta_0 = 1 - \theta'$ , получаем

$$\theta' = \frac{K'_1 h (1 - \theta')}{1 - K_n K'_1 h (1 - \theta')} \quad (5)$$

или

$$\alpha = \frac{\alpha_m K'_1 h (1 - \alpha/\alpha_m)}{1 - K_n K'_1 h (1 - \alpha/\alpha_m)}. \quad (6)$$

Полученное уравнение изотермы адсорбции решается относительно  $h$

$$h = \frac{\theta'}{K'_1 (1 - \theta') (1 + K_n \theta')}. \quad (7)$$

В линейной форме оно имеет вид

$$\theta'/h (1 - \theta') = K'_1 + K_n K'_1 \theta'. \quad (8)$$

Уравнения (5), (6), (7) содержат три константы:  $\alpha_m$ ,  $K'_1$  и  $K_n$ , поэтому в общем случае для определения  $K'_1$  и  $K_n$  надо найти  $\alpha_m$  независимо.

В отсутствие ассоциации, т. е. при  $K_n \approx 0$ , это уравнение переходит в уравнение Лэнгмюра  $\alpha = \alpha_m K'_1 h / (1 + K'_1 h)$ . Для сильно адсорбирующихся веществ ( $K'_1 \gg 1$ ) большие  $\theta'$  достигаются уже при малых  $h$ , поэтому произведение  $h(1 - \theta')$  мало для всех  $\theta'$ , и уравнение практически переходит в уравнение Лэнгмюра, т. е. описывает выпуклую изотерму, и для  $K_n > 0$ .

При уменьшении  $K'_1$  изотерма (5) выражается S-образной кривой — она сначала вогнута, затем проходит точку перегиба и приближается к пределу. При малых  $K'_1$  в этом случае образование вертикальных комплексов пренебрегать уже нельзя.

3. Образование вертикальных комплексов. Допустим приближено, что появление вертикальных комплексов не изменяет горизонтальных взаимодействий в первом слое\*\*, так что адсорбция в первом

\*  $\alpha$  — величина адсорбции,  $\alpha_m$  — величина адсорбции в плотном монослое.

\*\* В дальнейшем надо учесть это влияние, а также горизонтальные взаимодействия в каждом слое, приводящие иногда к волнообразным изотермам адсорбции.

слое выражается уравнением (5), (6). Поверх горизонтальных комплексов разной кратности наращиваются вертикальные комплексы.

а) Образование двойных вертикальных комплексов происходит на той части  $\theta'$ , которая не несет кратных вертикальных комплексов. Обозначим эту свободную сверху часть  $\theta'$  через  $\theta'_0$ . Тогда, по (1), для квазихимической реакции:

молекулы пара  $\rightleftharpoons$  открытые сверху комплексы первого слоя  $\rightleftharpoons$   
 $\rightleftharpoons$  двойные вертикальные комплексы

$$K'' = \theta''/h\theta'_0, \quad (9)$$

где  $\theta''$  — доля поверхности, соответствующая всем двойным вертикальным комплексам.

б) Образование тройных, четверных и т. д. вертикальных комплексов:

молекулы пара  $\rightleftharpoons$  двойные вертикальные комплексы  $\rightleftharpoons$   
 $\rightleftharpoons$  тройные вертикальные комплексы и т. д.

Константы этих равновесий

$$K''' = \theta'''/h\theta''; \quad K'''' = \theta''''/h\theta'''; \dots \quad (10)$$

Допускаем\*, как и при выводе уравнения БЭТ, что

$$K'' \approx K''' \approx \dots \approx K_I. \quad (11)$$

Общая адсорбция равна сумме величин адсорбции в вертикальных комплексах каждого вида (<sup>10</sup>), т. е.

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_m (\theta'_0 + 2\theta'' + 3\theta''' + \dots) = \\ &= \alpha_m \theta'_0 [1 + 2K_I h + 3(K_I h)^2 + \dots]. \end{aligned} \quad (12)$$

Далее, по определению  $\theta'_0$  и по (9), (10) и (11):

$$\begin{aligned} \theta' &= \theta'_0 + \theta'' + \theta''' + \dots = \\ &= \theta'_0 \{1 + K_I h [1 + K_I h + (K_I h)^2 + \dots]\} = \frac{\theta'_0}{1 - K_I h}. \end{aligned} \quad (13)$$

Сумма в квадратных скобках в (12) является производной суммы в квадратных скобках в (13) (<sup>10</sup>), поэтому общая степень заполнения с учетом (13)

$$\theta = \frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{\theta'_0}{(1 - K_I h)^2} = \frac{\theta'}{1 - K_I h} = \frac{\theta'}{1 - h} \quad (14)$$

( $K_I = 1$ , потому, что при  $h = 1$   $\alpha = \infty$ ). Таким образом,  $\theta' = \theta(1 - h)$ , где  $\theta'$  представляет адсорбцию в первом слое (5), (6). Поэтому уравнение полимолекулярной адсорбции с учетом образования горизонтальных комплексов принимает вид

$$\theta(1 - h) = \frac{K'_1 h [1 - \theta(1 - h)]}{1 - K_n K'_1 h [1 - \theta(1 - h)]}, \quad (15)$$

или, в линейной форме:

$$\frac{\theta(1 - h)}{h[1 - \theta(1 - h)]} = K'_1 + K_n K'_1 \theta(1 - h). \quad (16)$$

\* Приближенно, так как вклад поля адсорбента в энергию адсорбции уменьшается по мере удаления от поверхности, т. е. по мере увеличения вертикального комплекса. Это делает вывод неточным при больших  $h$ , как и в случае уравнения БЭТ (<sup>1</sup>).

Это уравнение описывает изотермы полимолекулярной адсорбции как с выпуклой, так и с вогнутой начальной частью (с одной и с двумя точками перегиба). При  $K_n \approx 0$  оно переходит в уравнение с выпуклой начальной частью

$$\theta = \frac{K'_1 h}{(1-h)(1+K'_1 h)}; \quad \frac{h}{\alpha(1-h)} = \frac{1}{\alpha_m K'_1} + \frac{1}{\alpha_m} h. \quad (17)$$

Это уравнение совпадает с уравнением БЭТ, если  $K'_1 \gg 1$ , т. е. для сильно адсорбирующихся веществ. Для слабо адсорбирующихся веществ (малые  $K'_1$ , большие  $K_n$ ) при больших  $h$   $\theta$  остается еще малой, поэтому (17) переходит в

$$\theta(1-h) \approx \frac{K'_1 h}{1-K_n K'_1 h}, \quad \frac{h}{\alpha(1-h)} \approx \frac{1}{\alpha_m K'_1} - \frac{K_n}{\alpha_m} h, \quad (18)$$

т. е. оно спрямляется в координатах уравнения БЭТ, но с отрицательным наклоном.

Приведенное описание адсорбции паров с образованием как вертикальных, так и горизонтальных комплексов является приближенным, так как содержит допущения (3) и (11). В действительности энергия и энтропия адсорбции зависят от координации молекул в комплексах. Это относится также и к завершению адсорбции в каждом слое, которое может быть связано с повышенной энергией.

Большой интерес представляют случаи, когда вогнутая в начале изотерма проходит две точки перегиба, например, при адсорбции паров метанола и метиламина на графитированной саже<sup>(3, 11, 12)</sup>. Эти случаи хорошо описываются уравнением (15). В работе<sup>(13)</sup> изотермы этого типа были описаны методами статистической термодинамики на основе представления о локализованном слое при соответствующем подборе констант. Изотермы мономолекулярной адсорбции с учетом взаимодействия адсорбат — адсорбат могут быть описаны на основе двумерного аналога уравнения Ван-дер-Ваальса<sup>(14)\*</sup>. Сопоставление различных уравнений изотерм моно- и полимолекулярной адсорбции с опытом будет сделано в следующем сообщении.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин и др., ЖФХ, 30, 2106 (1956). <sup>2</sup> Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1021. <sup>3</sup> А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, ЖФХ, 30, 2775 (1956). <sup>4</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 86, 95 (1952). <sup>5</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 92, 105 (1952); 101, 285 (1955). <sup>6</sup> O. Theimer, Trans. Farad. Soc., 48, 326 (1952). <sup>7</sup> М. М. Дубинин, В. В. Серпинский, ДАН, 99, 1033 (1954). <sup>8</sup> М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, В. В. Серпинский, J. Chem. Soc., 1955, 1760. <sup>9</sup> Л. Н. Курбатов, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 223. <sup>10</sup> С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948. <sup>11</sup> R. A. Veebe, R. M. Dell, J. Phys. Chem., 59, 754 (1955). <sup>12</sup> C. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Chem., 54, 356 (1950). <sup>13</sup> R. M. Barrer, W. I. Stuart, J. Chem. Soc., 1956, 3307. <sup>14</sup> J. H. de Boer, The Dynamical Character of Adsorption, Oxford, 1953.

\* Уравнению изотермы адсорбции (5) соответствует уравнение состояния

$$\pi\omega = kT(1 + B_1/\omega + B_2/\omega^2 + \dots), \quad (19)$$

где  $\pi$ -двумерное давление,  $\omega$ -площадь, приходящаяся в монослое на молекулу адсорбата,  $B_1$ ,  $B_2$  — коэффициенты.

Уравнение (5) получается также при введении коэффициентов активности в (1), если принять, что их зависимость от  $\theta'$  выражается линейной функцией в экспоненте и разложить эту функцию в ряд, ограничиваясь линейным членом.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. А. МИСКИНОВА и Л. Г. ГИНДИН

**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ НАТРИЯ С ВОДОЙ И СИСТЕМАМИ:  
ВОДА — ДИОКСАН, ВОДА — МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 VI 1957)

При исследовании кинетики растворения металлического натрия в бензольных растворах масляной кислоты представлялось интересным изучить влияние воды на ход этого процесса. Однако, прежде чем изучить реакцию натрия с системами бензол — масляная кислота — вода, следовало выяснить, как реагирует натрий с одной водой, а затем с системами вода — масляная кислота. Результатам этих исследований и посвящается настоящая статья.

Вода, вследствие очень большой скорости ее взаимодействия с натрием, разбавлялась диоксаном, который, как показали предварительные опыты, при комнатной температуре не реагирует с натрием, во всяком случае, с выделением водорода. В системах, состоящих из воды и масляной кислоты, роль своеобразного «разбавителя» воды играла кислота.

Методика проведения опытов оставалась прежней<sup>(1)</sup>, с той лишь разницей, что при изучении реакций натрия с водой и водно-диоксановыми системами трубочки, в которые заключался натрий, брались меньшего диаметра (~1 мм) с тем, чтобы еще более сократить поверхность соприкосновения металла с раствором. При этом мы заранее убедились, что такое сужение просвета трубочек не мешает равномерному течению реакции, о чем свидетельствует рис. 1.

Опыты проводились при 20°. Навеска натрия ~3 мг; эвдиометром служила микробюретка. Вода представляла собой бидистиллат. Диоксан-1,4 Кальбаума, многократно вымороженный, т. кип. 100,8; т. пл. 11°;  $d_4^{20}$  1,035; судя по значениям этих констант, он был практически безводным. Масляная кислота<sup>(1)</sup> — химически чистый препарат с т. кип. 162° и  $d_4^{20}$  0,9640. Натрий<sup>(1)</sup>, также химически чистый, не содержал примеси калия.

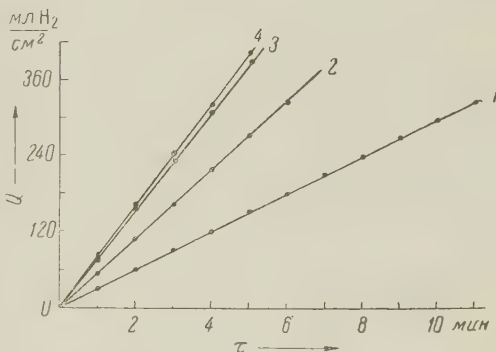


Рис. 1. Кривые растворения натрия в водно-диоксановых системах. Q — объем выделившегося водорода в миллилитрах (приведенный к нормальным условиям) с 1 см<sup>2</sup> поверхности натрия. Цифры при кривых относятся к номерам систем

Приводим состав изученных систем.

Вода—диоксан

№ системы	1	2	3	4	5
Конц. воды в мол. долях $\times 10^3$	330	500	700	750	830

Вода—масляная кислота

№ системы	1	2	3	4	5	6	7	8
Конц. воды в мол. долях $\times 10^3$	0	1,0	2,0	4,0	8,0	16	31	62
	9	10	11	12	13	14	15	16
	111	204	333	500	667	750	800	
	16	17	18	19	20	21		
	833	875	900	909	923	1000		

Реакция с чистой водой заканчивалась в течение нескольких секунд (1 сек. при  $20^\circ$  и 3 сек. при  $4^\circ$ ), что очень затрудняло визуальное наблюдение за ходом реакции. Поэтому большинство опытов было проведено с водно-диоксановыми системами. Данные, характеризующие зависимость скорости реакции от концентрации воды в таких системах, изображены на рис. 2.

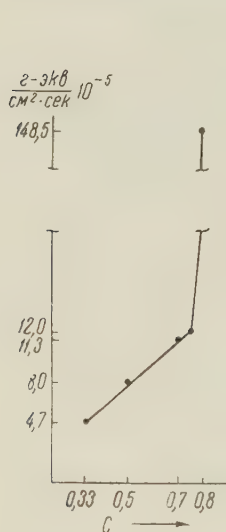


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости растворения натрия от концентрации воды в водно-диоксановых системах

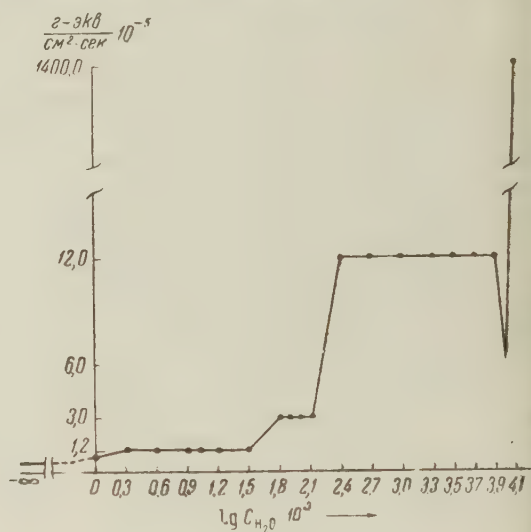


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости растворения натрия в системах масляная кислота — вода от концентрации воды в них

Из этих данных следует, что скорость реакции в системах №№ 1—4 является линейной функцией концентрации в них воды и, таким образом, подчиняется уравнению реакции первого порядка  $dC/dt = kC$  с константой равной  $4,7 \cdot 10^{-5}$ . С переходом же от системы 4 к системе 5 скорость реакции резко возрастает, достигая значений, близких к значению скорости в чистой воде. Меняется и порядок реакции, приближающийся к нулевому, характерному для реакции натрия с чистой водой и водно-диоксановыми системами со все убывающим содержанием диоксана.

По всей вероятности, диоксан образует с водой, посредством водородных связей, ряд оксониевых соединений<sup>(2)</sup> и тем самым в известной мере инактивирует воду. Резкое ускорение реакции, наблюдаемое при переходе от системы 4 к системе 5, может быть в таком случае обусловлено соответствующим резким повышением концентрации «свободной» воды, преобладанием ее доли над долей воды «связанной». В пользу такого предположения, по-ви-

тому, говорит рост величины энергии активации при переходе от чистой воды к водно-диоксановым системам.

Как показали измерения скорости реакции воды с натрием при 4, 14 и 44°, ее кажущаяся энергия активации 6 ккал/моль \*, а для реакции водно-диоксановой системы № 1 (по измерениям скорости при 20, 30 и 40°) 14,5 ккал/моль. Как известно, энергия водородной связи лежит в пределах 6—8 ккал/моль.

Зависимость скорости растворения натрия в системах масляная кислота — вода от содержания воды изображена на рис. 3, поражающим своеобразным «ступенчатым» характером. График состоит из ряда «ступеней», параллельных оси абсцисс, соответствующих некоторому диапазону молярных соотношений воды и масляной кислоты, в пределах которого скорость растворения натрия остается постоянной, подчиняясь уравнению реакции нулевого порядка. При этом «ступени» различаются друг от друга как по длине, так и по высоте, т. е. по «подскокам» скорости при подъеме с одной ступени на другую. Не менее странен также и тот (многократно проверенный) спад скорости, который наблюдается после третьей ступени и предшествует последнему резкому ускорению реакции, когда значения ее скорости приближаются к значению, характерному для реакции с чистой водой.

Возникает естественный вопрос о природе столь странной кинетической закономерности, о механизме «ступенчатого» эффекта. Судя по тому, что этот эффект не наблюдается при действии на металлический натрий одной воды или одной масляной кислоты, следует заключить, что он является следствием совместного действия на металл обоих этих реагентов. Если теперь допустить, что вода и масляная кислота не вступают друг с другом в какое-либо взаимодействие, то вероятно, что в первую очередь прореагирует с натрием вода, так как «кажущаяся» энергия активации этой реакции 6 ккал/моль, а для реакции с масляной кислотой (растворенной в бензоле) 13,5 ккал/моль \*\*. Однако напрашивается предположение, что масляная кислота образует с водой, за счет водородных связей, ряд молекулярных соединений. Именно в образовании таких соединений, играющих первостепенствующую роль в кинетике реакции с натрием, и следует, как нам кажется, искать ключ к разгадке обнаруженных кинетических закономерностей.

Поступило  
5 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Г. Гиндин, Т. А. Мискинова, И. Н. Путилова, ДАН, **106**, № 4, 683 (1956). <sup>2</sup> А. Е. Фаворский, Курс органической химии, Л., 1931, стр. 183.  
B. E. Deal, H. J. Sves, J. Am. Chem. Soc., **75**, 24, 6173 (1953).

\* По данным Дила и Свека (<sup>3</sup>)  $E$  реакции между металлическим литием и парами воды составляла, в зависимости от давления пара, от 6,2 до 5,5 ккал/моль.

\*\* Количества воды в системе, соответствующей первой точке первой ступени, уже достаточно для превращения всей навески металлического натрия в его гидрат.

Член-корреспондент АН СССР О. А. АЛЕКИН и Н. П. МОРИЧЕВА

## К ВОПРОСУ О СТАБИЛЬНОСТИ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Карбонатная система, включающая в качестве основных компонентов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3'$ ,  $\text{CO}_3''$ ,  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{H}^+$ , является важнейшей системой химических равновесий в природных, особенно пресных водах. Она тесно связана с биологическими явлениями, определяет условия растворения и выпадения в осадок  $\text{CaCO}_3$  и имеет большое значение для понимания ряда процессов, рассматриваемых в минералогии, геологии и технике.

Основными условиями устойчивости карбонатной системы являются: во-первых, равновесие  $\text{CO}_2$ , растворенной в воде, с  $\text{CO}_2$ , находящейся над раствором и, во-вторых, соответствие содержания  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{CO}_3''$  с величиной произведения активностей  $[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3''] = S$ , при данных физических условиях и ионной силе раствора.

Факторы, определяющие как первое, так и второе условие в природе изменчивы, поэтому для карбонатной системы могут создаваться условия для сдвига равновесия в ту или иную сторону. Особенно легко изменяется количество растворенной  $\text{CO}_2$ , зависящее от парциального давления  $\text{CO}_2$  над раствором и биологических процессов, от которой в свою очередь зависит содержание  $\text{HCO}_3'$  и, следовательно,  $\text{CO}_3''$ .

Соответственно этим двум условиям для характеристики отклонений от устойчивого равновесия данной системы могут быть две взаимосвязанные величины:  $\text{CO}_2$ , избыточное против равновесного, и степень насыщенности воды  $\text{CaCO}_3$ . Для характеристики отклонения  $\text{CO}_2$  принята величина так называемой агрессивной  $\text{CO}_2$ , получившая широкое применение в технике. Для характеристики насыщенности воды  $\text{CaCO}_3$  наиболее удобным показателем является отношение величины произведения активностей  $[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3'']$ , найденной анализом, к принятой для  $\text{CaCO}_3$  на основании экспериментальных определений.

Карбонатная система в состоянии ненасыщенности, из-за большой практической важности этого вопроса, связанного с агрессивным действием вод на бетон, подвергалась многочисленным исследованиям. Менее изучена система в состоянии пересыщения.

Многими исследователями установлено, что значительная часть вод земной поверхности находится в состоянии пересыщения  $\text{CaCO}_3$  (<sup>1,2</sup>). Особенно это относится к рекам и озерам при условии достаточно хорошей аэрации и фотосинтеза. При этом степень пересыщения  $\text{CaCO}_3$  достигает нередко больших величин (до 5—10 и более раз). К сожалению, сравнимости имеющихся данных затруднена отсутствием общепринятых констант.

Наши исследования, при которых были приняты константы для 20°C  $K_1 = 4,16 \cdot 10^{-7}$  (<sup>3</sup>),  $K_2 = 3,32 \cdot 10^{-11}$  (<sup>4</sup>) и  $S = 3,6 \cdot 10^{-9}$  (<sup>5</sup>) показали, что на реке Волге (<sup>6</sup>) пересыщение начинает наблюдаться ниже впадения р. Ок и превышает норму в 6,6 раз в нижнем течении. Наличие экспериментально установленного факта растворения  $\text{CaCO}_3$  волжской водой при отношении величин произведения активностей, найденных по анализу, к принятой меньше единицы, и, наоборот, отсутствие растворимости  $\text{CaCO}_3$  при



отношении, большем единицы, показывает, что принятые константы хорошо характеризуют состояние карбонатной системы. Следовательно, можно считать вполне достоверным существование в природных водах больших величин пересыщения  $\text{CaCO}_3$ . В Рыбинском водохранилище, например, насыщенность  $\text{CaCO}_3$  в поверхностных слоях воды превышает норму летом при интенсивном фотосинтезе в 58 раз (<sup>2</sup>).

Поставленные нами специальные эксперименты в лабораторных условиях (<sup>6</sup>) показывают, что при слабом перемешивании воды, со степенью пересыщения  $\text{CaCO}_3$  в начале в 4,0 раза, в течение 30 суток выпадения  $\text{CaCO}_3$  не происходило, несмотря на то, что в конце срока наблюдений пересыщение превысило норму в 11 раз.

Таким образом, в водах Волги и Дона и других рек, несмотря на наличие в них пересыщения  $\text{CaCO}_3$ , выпадения твердой фазы не происходит, хотя добегание в них воды от истока до устья прослужается до нескольких недель.

Чем же объяснить возникновение столь значительного пересыщения воды  $\text{CaCO}_3$  и замедленность его выпадения?

Причиной пересыщения раствора  $\text{CaCO}_3$  является, по-видимому, очень малая концентрация ионов  $\text{CO}_3''$  в растворе при данном сложном многоступенчатом гетерогенном равновесии. В растворе  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  при концентрации  $\text{Ca}^{++}$  около 3 ммол. и  $\text{HCO}_3'$  около 6 ммол., концентрация  $\text{CO}_3''$  составляет лишь около  $10^{-3}$  ммол., т. е. примерно 0,1 мг/л. Естественно ожидать, что пространственная ориентация ионов  $\text{CO}_3''$ , необходимая для начала кристаллизации, при крайне малой концентрации в высшей степени затруднена непрерывно идущим обменом с окружающими их ионами  $\text{HCO}_3'$ , находящимися в тысячекратно большем количестве.

Кроме того, весьма важным фактором в стабильности пересыщенных растворов  $\text{CaCO}_3$  является присутствие в природных водах веществ, способных адсорбироваться на мельчайших кристаллах  $\text{CaCO}_3$  в момент начала их образования и тем самым затрудняющих их дальнейший рост. На большую роль при процессе распада  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  зародышей кристаллизации в данной системе указывает факт достижения более низких концентраций  $\text{HCO}_3'$  за один и тот же промежуток времени для растворов более высокой концентрации (рис. 1).

К таким веществам, замедляющим выпадение  $\text{CaCO}_3$ , надо в первую очередь отнести органические вещества. Так, добавление в пробирки, содержащие раствор  $\text{CaSO}_4$  одной и той же концентрации, разного количества органических веществ (водная вытяжка из торфа) и равного количества карбоната натрия создает по скорости выпадения осадка шкалу (табл. 1), в которой скорость появления осадка обратно пропорциональна содержанию органических веществ. Скорость выпадения  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от содержания органических веществ торфяной вытяжки хорошо заметна и по кривым изменения рН воды, содержащей 15,57 мг-экв/л  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , через которую непрерывно продувался атмосферный воздух, взятый вне здания (рис. 2).

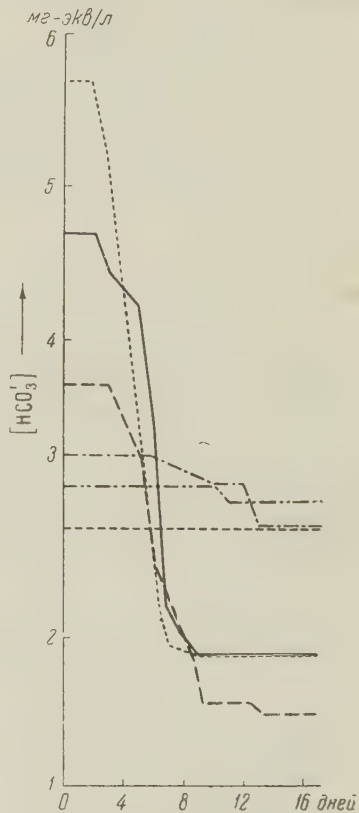


Рис. 1. Изменение концентрации  $\text{HCO}_3'$  в синтетических растворах типа донской воды различных сезонов года

Такие же результаты дали и опыты с органическими веществами, полученными путем экстракции органических веществ из волжской воды изобутиловым спиртом (табл. 2). Однако органические вещества, полученные при разложении речного планктона (14 суток разложения отфильтрованного

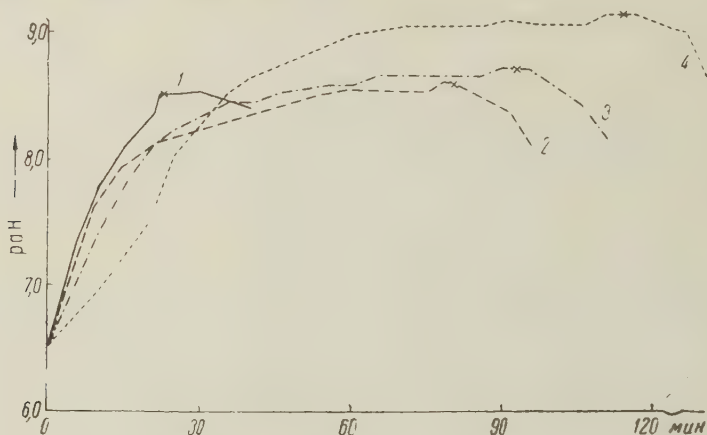


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения  $\text{CaCO}_3$  из раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  от количества органического вещества. Концентрация  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  15,57 мг-экв/л. Концентрация органического вещества (в миллиграммах кислорода на литр): 1—0, 2—3,01, 3—9,01, 4—18,03. Крестиком обозначено начало осаждения

через мембранный фильтр планктона и микропланктона), почти не дают замедления выпадения  $\text{CaCO}_3$ . По-видимому, наибольшее значение в этом отношении имеют гумусовые вещества растительного перегноя, имеющие

Таблица 1

Зависимость скорости осаждения карбоната кальция из смеси растворов  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{NaHCO}_3$   $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  от количества органического вещества

№№ п. п.	Количество органического вещества, мг О на 1 л	Количество меди в растворе, мг-экв/л	Время появления муты $\text{CaCO}_3$
1	9,0		15 мин.
2	22,5		2 часа 50 мин.
3	45,0		Муть не появилась
4	9,0	0,001974	4 мин.
5	9,0	0,00494	2,5 мин.
6	9,0	0,00987	1 мин.

высокий молекулярный вес. Некоторые из них, как, например, гуминовые кислоты, образуют, как известно, с кальцием малорастворимые соединения, поэтому по правилу Панета — Фаянса должны легко сорбироваться на поверхности  $\text{CaCO}_3$ . Такие же результаты дает и пептон (табл. 2). Содержание органических веществ в природной воде невелико (обычно в пределах 5—20 мг/л), но это обстоятельство вряд ли может умалить их роль для рассматриваемого явления, если учесть, что указанная кон-

центрация все же в сотни раз превышает содержание ионов  $\text{CO}_3$ .

Цветность воды после выпадения осадка  $\text{CaCO}_3$  всегда уменьшается. Интересно отметить, что при добавлении небольшого количества ионов  $\text{Cu}^{++}$  стабилизирующая роль органических веществ резко падает и может быть вообще устранена. Очевидно, в этом случае ионы  $\text{Cu}^{++}$  образуют с органическими веществами прочные комплексы, мешая тем самым им адсорбироваться на поверхности кристаллов  $\text{CaCO}_3$  (табл. 1).

Адсорбцией гумусовых веществ мелкими кристаллами  $\text{BaSO}_4$  для освобождения воды от окрашивающих ее веществ гидрохимии пользуются уже давно, не связывая, однако, это обстоятельство с рассматриваемым явлением.

Таблица 2

Влияние органического вещества на скорость осаждения карбоната кальция из смеси растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (5,6 мг-экв/л) и  $\text{CaCl}_2$  (7,0 мг-экв/л)

№№ п. п.	Бихроматная окисляемость раствора, мг О на 1 л	Скорость выпадения осадка в зависимости от природы органического вещества			
		торфяная вытяжка	раствор пептона	продукты разложения пептона	экстракт органического вещества из воды р. Волги
1	—	Тотчас же	Тотчас же	Окисляемость 4,2	Тотчас же
2	1,65	»	»	мг О на 1 л не	»
3	4,12	Через 3 мин.	Через 5 мин.	оказывает влия-	Через 3 мин.
4	8,24	» 4 »	» 15 »	ния на уменьше-	» 7 »
5	16,50	» 20 »	Не выпал в те-	ние скорости об-	» 15 »
			чение 2 час.	разования кри-	
6	33,00	Не выпал в те-	То же	сталлов	Не выпал в те-
		чение 2 час.			чение 2 час.
7	49,50	То же	» »		То же
8	66,00	» »	» »		» »

Описываемым явлением — адсорбцией органических веществ из пересыщенных растворов  $\text{CaCO}_3$ , вероятно, до некоторой степени, можно объяснить и наблюдающийся в природных водах антагонизм между содержанием гумусовых веществ и минерализацией воды. Обычно ее объясняют коагуляцией органических веществ при увеличении растворенных солей. Можно допустить, что адсорбция органических веществ на кристаллах, образующихся при пересыщении раствора  $\text{CaCO}_3$ , играет существенную роль в уменьшении органических веществ в воде в этих случаях. Действительно, окрашенные северные воды находятся в ненасыщенном по отношению к  $\text{CaCO}_3$  состоянии, в то время как воды южных рек, обычно пересыщенные  $\text{CaCO}_3$ , имеют небольшую цветность. Очень малое содержание органических веществ наблюдается в морях, вода которых до значительных глубин пересыщена  $\text{CaCO}_3$ .

Кроме органических веществ подобное стабилизирующее влияние в случае пересыщенных растворов  $\text{CaCO}_3$  могли бы оказать и некоторые другие анионы, образующие с кальцием труднорастворимые соединения и вследствие этого (в соответствии с правилом Панета — Фаянса) адсорбирующиеся на поверхности кристаллов  $\text{CaCO}_3$ . В природных водах этого можно ожидать от ионов ортофосфорной и ортокремниевой кислот. Но первой в воде очень мало (сотые доли миллиграмма на литр), а вторая, при рН, обычно наблюдающемся в природных водах ( $6-9$ ), почти не диссоциирована.

Поступило  
17 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. М. Страхов, Тр. Инст. геол. наук, в. 124, геол. сер. (№ 45) (1951). <sup>2</sup> П. П. Воронков, Тр. ГГИ, 33 (87) (1951). <sup>3</sup> K. Harned, K. Davis, J. Am. Chem. Soc., 55, 2030 (1943). <sup>4</sup> K. Buch, H. W. Harvey et al., Rapp. et Pros.-Verb., 79 (1932). <sup>5</sup> H. Wattenberg, Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Dampfer «Meteor», 8, Berlin und Leipzig, 1938. <sup>6</sup> О. А. А ле к и н, Н. П. Мо р и че ва, ДАН, 109, № 4 (1956).



О. И. ЛУКЬЯНОВА, Е. Е. СЕГАЛОВА и академик П. А. РЕБИНДЕР  
**О ПРИРОДЕ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА ГИДРАТАЦИИ  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКАМИ ГИДРОФИЛЬНОГО  
ПЛАСТИФИКАТОРА**

Взаимодействие с водой как портландцемента, так и его составляющего — трехкальциевого алюмината, определяющего кинетику гидратации в ее начальной стадии, протекает без заметного индукционного периода. Одной из особенностей действия на цементную суспензию гидрофильных пластификаторов типа лигносульфонатов сульфитно-спиртовой барды (ссб) является, как показано в нашей лаборатории (<sup>1,2</sup>), возникновение явно выраженного индукционного периода гидратации цемента и структурообразования в суспензии, возрастающего с концентрацией пластификатора, что, наряду со стабилизирующим и вообще пластифицирующим действием этих добавок, используется на практике для повышения плотности и прочности дисперсной структуры цементного камня в бетоне.

Исследованию физико-химического механизма действия пластификатора ссб на цементную суспензию посвящено много работ (<sup>1-5</sup>). Однако вопрос о причинах возникновения индукционного периода гидратации и структурообразования остается невыясненным. Основная роль в начальном замедлении гидратации цемента обычно приписывается большому диффузионному сопротивлению адсорбционных слоев гидрофильного пластификатора на первичных частицах цемента (<sup>4,1</sup>).

Рассматривая этот вопрос в свете теории образования новой дисперсной фазы, следует допустить, что важная роль в возникновении индукционного периода, подобно явлению модифицирования кристаллизации, принадлежит адсорбции поверхностно-активного вещества из водной среды суспензии на возникающих кристалликах и зародышах новой фазы — гидратных новообразований. Выяснение этого вопроса и явилось целью данной работы.

Начальное распределение гидрофильного пластификатора в цементной суспензии между адсорбционными слоями на первичных частицах цемента и водной средой суспензии, устанавливающееся в течение нескольких минут, определяется высокой адсорбционной способностью цемента по отношению к пластификатору. Для портландцемента адсорбированное количество лигносульфонатов ссб всегда значительно превосходит их содержание в жидкой среде суспензии, причем соотношение между этими величинами не зависит от общего содержания ссб в системе, так как начальная адсорбция прямо пропорциональна величине добавки ссб в весьма широком диапазоне добавок.

Нами обнаружено, что начальная адсорбция лигносульфонатов в цементной суспензии может быть сильно снижена, а содержание их в водной среде соответственно увеличено (при постоянном общем содержании ссб в системе) путем введения с водой при затворении малых добавок солей, образующих нерастворимые соединения на поверхности частиц цемента, и поэтому адсорбирующихся цементом лучше, чем лигносульфонаты.

Такое действие оказывают, в частности, добавки карбонатов щелочных металлов (менее 0,5—1,0% от веса цемента) — ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  быстро и полностью поглощаются цементом из водной среды.



Продолжительность индукционного периода гидратации цемента в случае, если она определяется толщиной адсорбционных слоев на исходных частицах цемента, должна была бы уменьшаться при снижении адсорбции лигносульфонатов, и, напротив, увеличиваться, если она определяется содержанием свободного пластификатора в водной среде суспензии. При этом одни только добавки карбоната даже в количествах значительно больших, чем в наших опытах, в отсутствие ссб не вызывают появления индукционного периода, являясь ускорителями твердения цемента.

Исследование кинетики гидратации цемента в присутствии указанных добавок было выполнено калориметрическим методом. Применялся калориметр с малым и постоянным теплообменом, наиболее пригодный для изучения продолжительных процессов (6). На рис. 1 показана кинетика тепловыделения при гидратации высокоалюминатного цемента (12,1% трехкальциевого алюмината с удельной поверхностью  $4500 \text{ см}^2/\text{г}$  при  $V/C = 0,4$ ) в присутствии добавки 0,5% ссб и различных добавок  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

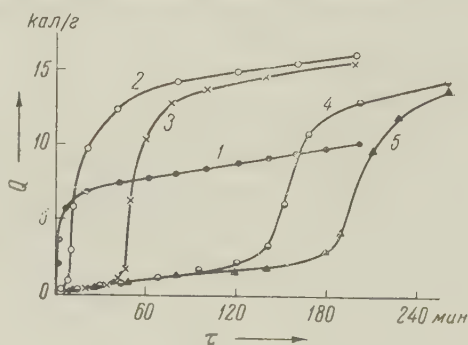


Рис. 1. Кинетика тепловыделения при гидратации высокоалюминатного цемента с добавкой 0,5% ссб и разными добавками  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : 1 — без добавок, 2 — с 0,5% ссб, 3 — ссб с 0,15%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4 — ссб с 0,25%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5 — ссб с 0,50%  $\text{K}_2\text{CO}_3$

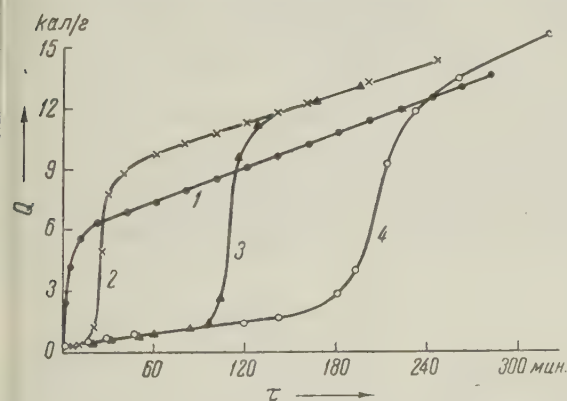


Рис. 2. Кинетика тепловыделения при гидратации высокоалюминатного цемента с добавкой 0,40%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (эффективное количество) и разными добавками ссб: 1 — без ссб, с 0,40%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 2 —  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с 0,1 % ссб, 3 —  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с 0,2 % ссб, 4 —  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с 0,50% ссб

деление в индукционном периоде растет с увеличением содержания ссб в жидкой среде.

Те же закономерности в процессе тепловыделения наблюдаются при увеличении общего содержания ссб в цементной суспензии и при одинаковом эффективном содержании карбоната (см. рис. 2). Под эффективным понимается количество карбоната за вычетом пошедшего на обменную реакцию с Са-лигносульфонатами ссб.

Удлинение индукционного периода гидратации по мере снижения начальной адсорбции ссб под действием возрастающих добавок карбоната

Кривая 1 соответствует цементу без добавок и показывает, что гидратация в данном случае начинается без индукционного периода с большой скоростью, постепенно убывающей до некоторого постоянного в течение продолжительного времени значения. Добавка 0,5% ссб вызывает появление небольшого индукционного периода (кривая 2), по окончании которого гидратация идет более интенсивно, чем без добавок ссб. Кривые 3—5 соответствуют при 0,5% ссб возрастающим добавкам  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Из рис. 1 видно, что с увеличением добавки  $\text{K}_2\text{CO}_3$  продолжительность индукционного периода гидратации резко возрастает. Количество тепла, выделяющееся в течение индукционного периода возрастает почти пропорционально времени и общее тепловыделение

(кривые 2—5, рис. 1), а также одинаковый характер зависимости тепловых деления в индукционном периоде от содержания ссб и  $K_2CO_3$  в цементной суспензии (рис. 1 и 2) позволяют считать, что появление индукционного периода вызвано присутствием гидрофильного поверхностно-активного вещества в жидкой среде суспензии.

Колориметрические измерения концентрации ссб (<sup>1,2</sup>) показали, что литоносульфонаты ссб, первоначально содержащиеся в жидкой среде суспензии, постепенно, со скоростью значительно меньшей, чем скорость начальной адсорбции, поглощаются продуктами медленно идущей в индукционном периоде гидратации цемента — в основном трехкальциевым гидроалюминатом.

Адсорбция поверхностно-активных веществ кристаллической дисперсной фазой в процессе ее образования, как известно, способна замедлять этот процесс. На основании наших опытов надо считать, что в данном случае замедление гидратации цемента происходит вследствие адсорбции ссб на зародышах кристаллизации гидроалюмината кальция, образующихся с постоянной скоростью в течение индукционного периода. Постоянная скорость образования зародышей кристаллизации гидроалюмината обеспечивается постоянством пересыщения жидкой фазы суспензии (по отношению к гидроалюминату), сохранение которого в течение достаточно продолжительного времени наблюдалось в суспензиях чистого трехкальцевого алюмината (<sup>7</sup>).

Адсорбция ссб на зародышах гидроалюмината приводит к их пассивированию и выводу из строя как активных центров кристаллизации и вместе с тем к постепенному поглощению ссб из раствора по мере возникновения новых центров. Лишь после достаточно полного поглощения пластификатора процесс гидратации резко ускоряется.

Таким образом, основными факторами, определяющими продолжительность индукционного периода гидратации цемента в присутствии гидрофильного пластификатора ссб, следует считать начальную концентрацию пластификатора в водной среде цементной суспензии, зависящую от его общего содержания и от величины адсорбции на первичных частицах цемента, а также скорость связывания пластификатора возникающими зародышами кристаллизации гидроалюмината.

Однако надо указать, что очевидную роль в общем пластифицирующем эффекте играет и стабилизирующее действие адсорбционных слоев литоносульфонатов ссб на первичных частицах цемента, предотвращающее образование коагуляционных структур (<sup>1,2</sup>). Вместе с тем эти адсорбционные слои могут замедлять взаимодействие первичных частиц цемента с водной средой, например растворение.

В работе принимала участие С. А. Дарюсина.

Поступило  
19 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Ребиндер, Е. Е. Сегалова, Природа, № 12 (1952); Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, О. И. Лукьянова, Вестн. МГУ, № 2 (1954). <sup>2</sup> О. И. Лукьянова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 19, № 1 (1957). <sup>3</sup> О. И. Лукьянова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 19, № 4 (1957). <sup>4</sup> С. В. Шестоперов, Т. Ю. Любимова, Ф. М. Иванов, ДАН, 70, № 6 (1950). <sup>5</sup> F. M. Egerberger, N. G. France, Ind. and Eng. Chem., 37, № 6 (1945); J. Phys. Coll. Chem., 52, № 1 (1948). <sup>6</sup> В. Ф. Киселев, Тр. совещ. по химии цемента, 1956, стр. 243. <sup>7</sup> Е. С. Соловьева, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, ДАН, 117, № 5 (1957).

Г. П. ДУБАРЬ и Н. В. ИВАНОВ

## СТРАТИГРАФИЯ И МАКРОРИТМИЧНОСТЬ МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЖИГАНСКОГО РАЙОНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 22 VII 1957)

До настоящего времени нет общепринятой стратиграфической схемы мезозойских отложений Жиганского района. Между тем, жиганский разрез, как промежуточный, представляет существенный интерес для увязки разрезов Булунского и Сангарского месторождений Ленского угольного бассейна.

На основании изучения естественных обнажений и керна скважин авторами составлен полный стратиграфический разрез мезозойских отложений Жиганского района,

Комплекс мезозойских пород Жиганского района состоит из морских и континентальных (угленосных) образований юры и нижнего мела.

Отложения юрской системы представлены всеми тремя отделами и охарактеризованы фауной, которая определена О. В. Черкесовым. Ниже приводится стратиграфическое описание разреза (снизу вверх).

1. На размытой поверхности среднего кембрия резко несогласно залегают породы среднего лейаса, представленные глинисто-алевритовым комплексом — алевролитами и аргиллитами, реже песчаниками, содержащими следующую фауну: *Amaltheus margaritatus* var. *levis* Quenst., *Myophoria laevigata* Ziet., *Harpax terguemi* Desl., *Harpax laevigatus* (d'Orb.), *Pseudomonotis tiungensis* Petr., *Tancredia kusnetsovi* Khud.

Верхняя граница среднего лейаса проводится по зоне размыва между глинистыми породами и вышележащими песчаниками с фауной верхнего лейаса.

Мощность отложений среднего лейаса 140—150 м.

2. На отложениях среднего лейаса с конгломератом (мощностью 0,20 м) в основании залегает комплекс переслаивающихся песчано-глинистых пород, отнесенных к верхнему лейасу на основании фауны: *Mitiloides* aff. *amygdaloides* (Goldf.), *M.* aff. *marchaensis* Petr., *Pseudomonotis* sp., *Pecten* sp.

По литологическому составу породы верхнего лейаса хорошо отличаются от среднелейасовых сменой глинистого комплекса пород песчано-глинистым. Мощность отложений верхнего лейаса 80 м.

Осадками верхнего лейаса заканчивается разрез нижней юры.

3. Нижняя граница средней юры хорошо прослеживается по почве шамозитового горизонта. Прослой шамозитовой породы мощностью от 2 до 15 м впервые отмечен авторами и выделяется как маркирующий горизонт. Характерными признаками его являются: темно-зеленый цвет, оолитовая структура шамозита, большая плотность, отсутствие сложности, наличие пиритизированной фауны и грубых растительных остатков, присутствие крупной глинистой гальки. Эти признаки хорошо определяют шамозитовый горизонт среди серой однообразной песчано-глинистой толщи.



Определение фауны указывает, что среднеюрские отложения представлены всеми тремя ярусами, характеризующимися следующими формами:

- а) Аален: *Inoceramus formosulus* Vor., *Eumorphotis lenaensis* (Lah.)
- б) Байос (?): *Belemnites* sp. (*Megateutis* cf. *ellipticus* Mill.), *Eumorphotis* ex. gr. *lenaensis* Lah., *Inoceramus elongatus* Kosch., *Pecten* sp.
- в) Бат: *Cranocephalites* sp., *Tancredia stubendorffi* Schmidt., *Inoceramus tungusensis* Lah., *In. porrectus* Eichw., *Eumorphotis lenaensis anabarensis* Kosch., *Inoceramus* ex. gr. *retrorsus* Kecs., *Archocephalites arcticus* Newt., *Cranocephalites pompeski* Mads.

Верхняя граница среднеюрских отложений проводится по резкому исчезновению фауны, взамен которой вверх по разрезу появляется большое количество растительных остатков различной степени сохранности.

Мощность отложений средней юры 280—300 м.

4. Песчанистый комплекс пород средней юры постепенно, без резких различий в составе пород, сменяется верхнеюрскими отложениями, среди которых выделяются три свиты: джаскойская, сытогинская и ынгырская.

Джаскойская угленосная свита выходит на поверхность у мыса Джаской, откуда и получила свое название. Литологически она представлена толщей песчаников с крупными песчано-известковыми стяжениями, вверх по разрезу сменяются глинистыми породами с редкими пластами углей.

Возраст джаскойской свиты определяется ее положением между фаунистически охарактеризованными батом и верхним оксфордом. Спорово-пыльцевой комплекс также указывает на верхнеюрский возраст.

В споровой части спектра доминируют споры папоротников семейств *Osmundaceae* (21%) и *Dicksoniaceae* (р. *Coniopteris*) (28%). Среди пыльцы преобладающее значение имеет пыльца хвойных из сем. *Pinaceae* (35%). Пыльца гинкговых, араукариевых, подокариусовых и подозамитовых представлена очень небольшим числом экземпляров. Флористический состав комплекса спор и пыльцы джаскойской свиты дает возможность считать данные отложения верхнеюрскими.

Таким образом, отложения джаскойской свиты могут быть датированы как келловей-нижнеоксфордские.

Мощность джаскойской свиты 100—120 м.

5. На размытой поверхности джаскойской свиты трансгрессивно залегают морские отложения сытогинской свиты, которые хорошо прослеживаются в береговых обрывах левобережья р. Лены в районе мыса Джаской, Чонок, Ынгыр-Хая и вблизи пос. Жиганск.

Свита сложена песчано-глинистыми породами с базальным конгломератом (мощностью 0,15 м) в основании. Среди слабосцементированных песчаников встречаются крупные песчаноизвестковые стяжения, к которым приурочена следующая фауна: *Pachyteutis* cf. *exentricus* Orb., *P. kirghisensis*, *Cylindroteutis* aff. *obelisca* (Pill), *Aucella* ex gr. *mosguensis* Buh., *Cucullaea* (*Ducranodonta*) aff. *sibirica* Orb., *Tancredia czonoko* Kosch., *Tancredia magna* Kosch.

/ По заключению О. В. Черкесова, эта фауна характеризует отложения верхнего оксфорда — низов нижеволжского яруса. Аналогичного мнения придерживается Н. С. Воронец (1), изучавшая «ауцелловый» горизонт северной части Ленского бассейна.

6. Морские отложения сытогинской свиты вверх по разрезу постепенно сменяются угленосной ынгырской свитой мощностью 200 м. Ынгырская свита обнажается в естественных обнажениях левобережья р. Лены и по рр. Ынгыр и Стрекаловке. Характерной особенностью отложений ынгырской свиты является ритмичное чередование песчаных и глинистых пачет с пластами угля, которых насчитывается 19.

Спорово-пыльцевые исследования, проведенные З. П. Просвиряковой, показали, что, как и в джаскойской свите, в споровой части спектра ынгырской свиты также доминируют споры папоротников, семейств *Dicksoniaceae* (р. *Coniopteris*) (22%) и *Osmundaceae* (9%), но общее количество спор па



поротников этих семейств несколько меньше; зато в ынгырской свите увеличивается количество спор теауновых и хвощевых. Кроме того, здесь присутствуют споры папоротников из семейств *Schisaeaceae* и *Pteridaceae*, которые отсутствуют в джаскойской свите.

В пылевой части спектра присутствует пыльца голосемянных, семейств *Pinaceae*, *Podocarpaceae*, *Podocarpaceae*, количество которых возрастает вверх по разрезу. Здесь встречена также пыльца, относящаяся к р. *Brachyphyllum*, считающаяся типичной верхнеюрской формой.

Таким образом, различия в спорово-пылевых комплексах джаскойской и ынгырской свит не выходят за пределы возрастных отличий, т. е. по составу спор и пыльцы возраст ынгырской свиты также можно считать верхнеюрским.

7. Нижний мел в районе Жиганска представлен уоттахской свитой. По спорово-пылевому составу уоттахская свита довольно резко отличается от ынгырской и особенно от джаскойской. В спектре уоттахской свиты наблюдается резкое преобладание пыльцы над спорами: пыльцы 77%, спор 23%. Среди спор в уоттахской свите появляются споры мхов (*Sphagnales*) (2%), которые отсутствуют в нижних свитах. Содержание спор папоротников семейств *Osmundaceae* и *Dicksoniaceae* очень резко сокращается, в то время как процентное содержание спор плауновых сем. *Lycopodiaceae* и хвощевых сем. *Equisetaceae* возрастает.

Среди пыльцы в спектре уоттахской свиты наблюдается значительное увеличение количества пыльцы семейств *Podocarpaceae*, *Pinaceae* (роды *Picea* и *Pinus*), *Podocarpaceae*. Характер спорово-пылевого комплекса и его отличие от комплексов нижележащих свит позволяют относить отложения уоттахской свиты к самым низам нижнего мела.

Разрез уоттахской свиты состоит из двух частей:

а) прибрежно-морские отложения, мощность 40—45 м.

б) угленосные отложения, вскрытая мощность 140 м.

Прибрежно-морские песчано-глинистые отложения уоттахской свиты распространены южнее пос. Жиганск и вскрываются скважинами. Благодаря наличию в них выдержанного прослоя зеленого глауконитового песчаника мощностью от 3 до 11 м, эти отложения служат надежным маркирующим горизонтом.

Угленосная часть уоттахской свиты вскрывается в естественных обнажениях южнее Жиганска. Литологически свита состоит из переслаивания песчаников, алевролитов и аргиллитов с пластами и пропластками угля. В состав вскрытой части свиты входят 16 угольных пластов, из которых многие имеют рабочую мощность.

Уоттахской свитой заканчивается разрез мезозойских отложений Жиганского района.

При рассмотрении сводного стратиграфического разреза юрско-меловой толщи обращает на себя внимание тот факт, что морские отложения закономерно чередуются с континентальными. Характер этого чередования таков, что разрез, начинаясь морскими осадками, постепенно сменяется континентальными угленосными отложениями, на которые с размывом вновь ложатся морские образования.

Таким образом, для мезозоя описываемого района характерен регрессивный ход развития геологической истории. Эта общая направленность геологического процесса находит свое отражение в ритмичном чередовании морских и угленосных отложений.

В рассмотренном разрезе отчетливо выделяются три крупных регрессивных макроритма. Общий чертой этих ритмов является двухчленное строение: нижняя часть их сложена морскими осадками, верхняя — континентальными (угленосными). При этом роль континентальных отложений и угленосность возрастают в каждом вышележащем ритме.

Нижний макроритм имеет мощность 620 м, из них 500 м приходится на нижне- и среднеюрские морские отложения, слагающие нижнюю часть рит-

ма. Эти осадки отвечают крупной трансгрессии, которая закончилась к келловее и сменилась регрессией моря. В келловее морские отложения постепенно сменяются континентальными аллювиально-озерно-болотными образованиями джаской свиты.

Таким образом, в нижнем макроритме морские осадки резко преобладают над континентальными, последние обладают весьма слабой угленосностью.

Средний макроритм начинается трансгрессией моря. Морские отложения сытогинской свиты мощностью 50 м ложатся с разрывом на угленосную джаскую свиту. Сытогинская трансгрессия, начавшаяся в верхнем оксфорде, заканчивается в конце нижневолжского века и сменяется регрессией, в продолжение которой идет накопление угленосной толщи ынтырской свиты мощностью 200 м.

В целом средний макроритм характеризуется: а) явным преобладанием континентальных отложений над морскими, б) повышенной угленосностью по сравнению с нижним ритмом (19 угольных пластов против 4).

Верхний макроритм, как и предыдущие, начинается с трансгрессивного залегания морских образований, характеризующихся глауконитовыми песчаниками. Эти отложения мощностью около 45 м подстилают угленосную толщу уоттахской свиты, обладающую наибольшей угленасыщенностью. Вскрытая мощность угленосного комплекса верхнего ритма 140 м, но нет сомнения, что ритм этим не кончается, а верхние части его распространены южнее описываемого района и обладают высокой угленосностью.

Рассмотренные макроритмы являются наиболее крупными элементами разреза, отражающими геотектонический режим в региональном масштабе, и выдерживаются на большие расстояния. Поэтому макроритмы необходимо выделять и учитывать при корреляции удаленных друг от друга мезозойских разрезов Ленского угольного бассейна.

Лаборатория геологии угля  
Академии наук СССР

Поступило  
11 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Воронец, ДАН, 108, № 4, 695 (1956).

Л. В. ЗАХАРОВА

**О ВОЗРАСТНОМ ПОЛОЖЕНИИ ВЕРХНИХ ГОРИЗОНТОВ  
ВЕРХНЕМЕЛОВОГО РАЗРЕЗА В БАССЕЙНЕ РЕКИ ВЕДИ  
(ЮЖНАЯ АРМЕНИЯ)**

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 29 VI 1957)

Летом 1956 г. автором при совместной работе с А. А. Атабекианом были изучены наиболее интересные разрезы верхнего мела Армении. В настоящем сообщении приводятся новые данные, которые были получены при изучении микрофауны из верхних горизонтов этих отложений по р. Хосрову, правому притоку р. Веди и у их слияния. В. Л. Егоян<sup>(1,2)</sup> для верхней части верхнемелового разреза предлагает здесь название бозбурунская свита, в которой он выделяет еще три горизонта:

1. Грязно-розовые мергелистые известняки. . . . . Мощность от 4 до 80 м\*
2. Слоистые зеленовато-серые песчанистые мергели с остатками *Echinocorys* sp. . . . . Мощность 107 м\* . . . . .
3. Серые плотные толстослоистые мергели с длинно-оскольчатой отдельностью. . . . . Мощность 250 м\*

Горизонт 1-й, названный В. Л. Егояном «айриджинским», датируется на основании иноцерамов в интервале «коньяк — сантон». Предварительное изучение микрофауны, произведенное в 1956 г. автором настоящей статьи, не противоречит такому заключению, но главным предметом данного сообщения служит обоснование возраста вышележащих горизонтов.

Вышележащие горизонты 2-й и 3-й В. Л. Егояном были названы, соответственно, «нижним и верхним агасалинскими горизонтами», причем автор придает нижнему кампанский возраст, а верхнему — маастрихтский, иногда приводя «агасалинский» горизонт без подразделения. В. П. Ренгартен<sup>(3)</sup> на основании определения *Echinocorys* cf. *striatus* Lam. до последнего времени признавал скорее сантонский возраст «нижнего агасалинского» горизонта. Для обоснования кампанского возраста в соседнем к западу Подкетузском разрезе В. Л. Егояном был приведен комплекс фораминифер с большим количеством глобигерин. По заключению самого автора, комплекс состоит из неоднородной ассоциации фораминифер, содержащей неоконские виды, значительно более высокие и, что очень важно, сенонские глоботрунканы<sup>(2)</sup>.

Нами изучена микрофауна этих горизонтов в районе развалин с. Кешишкент (Карабахляр), в среднем течении р. Хосров (у развалин с. Агасали) и в верхнем течении р. Хосров, по правому притоку, берущему начало от родника Гант. На основании приводимого ниже анализа фауны фораминифер автор приходит к выводу о датском возрасте этих отложений. Из-за краткости изложения приводится список фораминифер в одном (типичном) разрезе по среднему течению р. Хосров, у развалин с. Агасали, по которому и был назван рассматриваемый горизонт. Комплексы микрофауны перечисленных выше разрезов одновозрастны и почти тождественны приводимому ниже.

\* Мощности даются по<sup>(5)</sup>



Итак, у развалин с. Агасали обнажаются снизу вверх следующие породы:

1. Слоистые грязно-розовые, местами бледно-сиреневые мергелистые пелитоморфные известняки с иноцерамами. Были встречены фораминиферы *Marssonella oxycona* Reuss., *Verneuilina bronni* Reuss, *Arenobulimina preslia* Reuss, *Ataxophragmium* cf. *nautiloides* Brotzen, *Globotruncana lapparenti* Brotzen, *G. rosetta carsey* var. («Айриджинский горизонт») . . . . .

Мощность 60 м

2. Чередование оливково-серых мелкооскольчатых алевролитов с мергелистыми песчаниками. Встречаются фукоиды и остатки *Echinocorys*. Встречены обильные фораминиферы («агасалинский горизонт») . . . . .

Мощность 140 м

3. Эти отложения перекрываются аутигенными обломочными известняками с *Nummulites* sp. (мощностью 4—5 м), переходящими выше в желтоватые известняки и еще выше в зеленовато-серые мергели . . . . .

Видимая мощность всей пачки 70 м

Из верхов последней пачки нами были определены эоценовые фораминиферы (*Globigerinoides conglobatus* Brady, *Globigerina bulloides* Orb.). Эта пачка прослеживается на другом берегу р. Хосров, где слагает крылья небольшой пологой синклинали и переходит на северо-западное крыло следующей к юго-востоку антиклинали, обнажаясь в междуречье Веди и Хосрова на вершине гребня у с. Кешишкент (Карабахляр). В этом месте В. Л. Егоян приводит только «нижний агасалинский горизонт», кровля которого размыта. По-видимому, в этом случае эоценовая пачка была им включена в состав нижнего агасалинского горизонта. Необходимо также отметить, что А. Т. Асланян указывал на присутствие здесь нижнелютетских отложений, что, однако, отрицается В. Л. Егояном<sup>(2)</sup>.

Ниже приводится фауна фораминифер из горизонта 2. Здесь встречены *Ammodiscoides* sp., *Trochamminoides coronatus* Brady, *Trochamminoides irregularis* White, *Haplophragmoides* sp., *Orbignyna ovata* Hagenow, *O. danica* Morosova, *Spiroplectammina baudouiniana* Orb., *Bolivinaopsis carinataeformis* Morosova, *Verneuilina* sp., *Gaudryina retusa* Cushman, *G. rugosa* Orb., *Marssonella oxycona* Reuss, *M. indentata* Cushman et Jarvis, *Ataxophragmium variabilis* Orb., *Pseudoclavulina gubdenica* Morosova, *Clavulina* sp., *Clavulinoides aspera* Cushman, *C. daghestanensis* Morosova, *Pseudogaudryinaella* sp., *Heterostomella mexicana* Cushman, *Cristellaria lepida* Reuss, *C. frankei*, Marie, *Lagena* ex gr. *jacobi* Marie, *L. sp.*, *Polymorphina* sp., *Gümbelina globulosa* Ehrenberg, *Buliminella* sp., *Gyroidina subangulata* Plummer, *G. globosa* Hagenow, *Stensioina whitei* Morosova, *Eponides obtusus* Burrows et Holland, *E. trümpui* Nuttall, *E. sparksii* White, *Ceratobulimina* sp., *Pseudoparella culter* Parker et Jones, *Pullenia quinqueloba* Reuss s. lato, *Pullenia kashakhstanica* Dain, *Globigerina compressa* Plummer, *G. inconstans* Subbotina, *G. moskvini* Schutskaja, *G. fringa* Subbotina, *G. pseudobulloides* Plummer, *G. triloculinoides* Plummer, *G. trivialis* Subbotina, *Globorotalia membranacea* Ehrenberg, *G. angulata* White (она же *G. conicotruncata* Subbotina), *Anomalina danica* Brotzen, *A. praeacuta* Vassilenko, *Cibicides spiropunctatus* Gall. et Morrey.

Перечисленные в списке фораминиферы распадаются на четыре основные группы.

Первая группа включает остаточные сенонские формы, которые переходят в датский ярус и вымирают на его верхней границе: *Orbignyna ovata* Hagenow, *Spiroplectammina baudouiniana* Orb., *Gaudryina rugosa* Orb., *Marssonella oxycona* Reuss, *Ataxophragmium variabilis* Orb., *Clavulinoides aspera* Cushman, *Cristellaria frankei* Marie, *Gyroidina globosa* Hagenow, *Pullenia kashakhstanica* Dain. Вторая наиболее многочисленная группа включает виды, появившиеся на границе маастрихтского и датского ярусов и продолжающие существовать в третичное время: *Trochamminoides irregularis* White, *Bolivinaopsis carinataeformis* Morosova, *Textularia excolata* Cushman, *Gaudryina retusa* Cushman, *Marssonella indentata* Cushman et Jarvis, *Gyroidina*



*subangulata* Plummer, *Gyroidina nana* Subbotina, *Eponides trümpyi* Nuttall, *Pullenia quinqueloba* Reuss, *Globigerina compressa* Plummer, *G. inconstans* Subbotina, *G. pseudobulloides* Plummer, *G. triloculinoides* Plummer, *Globorotalia membranacea* Ehrenberg, *G. angulata* White (она же *G. conicotruncata* Subbotina) и *Anomalina danica* Brotzen.

Следует отдельно упомянуть те виды, которые на Кавказе принято считать датско-палеоценовыми и которые изобилуют в этих отложениях, но в других районах появляются более редкими экземплярами уже с верхов маастрихта или несколько раньше. Это — *Heterostomella mexicana* Cushman, *Stensioina whitei* Morosova, *Eponides obtusus* Burrows et Holland, *Anomalina praeacuta* Vassilenko, *Cibicides spiropunctatus* Gall. et Morrey. Из форм, свойственных исключительно датскому ярусу, пока можно назвать только *Globigerina moskvini* Schutskaia.

Остальные виды списка имеют более широкий стратиграфический интервал, не противореча датскому возрасту отложений.

Следует еще добавить, что среди отмытой фауны фораминифер были встречены глоботрунканы явно переотложенного облика: они были слегка сглажены и на общем фоне землисто-серой датско-палеоценовой фауны с хорошо сохранившейся скульптурой выделялись ярко-белыми пятнышками, видимыми даже невооруженным глазом. Они, по-видимому, и послужили причиной того, что этот горизонт был отнесен к кампану. Мы, естественно, не поместили их в список.

Итак, вопрос о датском возрасте отложений решается на основании взаимного контроля видов фораминифер. Отсутствие характерных сенонских видов, а также массовое появление датско-третичных видов (вторая группа) отделяют его от маастрихта. Присутствие же остаточных сенонских форм, которые вымирают на верхней границе датского яруса (первая группа) в сочетании с *Globigerina moskvini* Schutskaia отличает датские отложения от палеоцена.

Подтверждением датского возраста является также скопление видов, которых мы включили в третью группу, т. е. имеющих возрастное распространение, близкое к датскому, и максимально развитых в последнем.

Вид *Globorotalia angulata* White в изученном разрезе появляется не с самой подошвы датского яруса, а с его верхней трети — так же, как и на Сев. Кавказе, где он характеризует главным образом палеоцен.

Таким образом, рассматриваемый комплекс от сенона отличается очень резко, как и везде в Средиземноморской провинции. Переход к палеоцену нечеткий. Как известно, отделение датского яруса от палеоцена — один из наиболее сложных вопросов в стратиграфии всей Средиземноморской провинции.

На М. Кавказе, где датские отложения имеют ограниченное распространение, они пока нигде не отделены от палеоценовых. Приводимая в качестве датской микрофауна представлена обычно комплексом «зоны датских фораминифер» Сев. Кавказа, которая, как выяснено последними работами (6), соответствует в большей мере палеоцену. Поэтому рассматриваемый разрез — пока что единственное место на М. Кавказе, где датские отложения отделяются от палеоцена. Но поскольку эталоном для сравнения служит только Сев. Кавказ, где граница между датским ярусом и палеоценом недостаточно резкая, остаются опасения о возможном изменении стратиграфического диапазона распространения видов. Более осторожным будет удаленные (особенно по широте) районы сопоставлять по резко выраженным комплексам.

В настоящее время нет противоречий между определениями микрофауны и макрофауны. Так, из рассматриваемой толщи датского яруса А. А. Атабекян по сборам 1956 г. определил *Echinocorys* cf. *sulcatus* Goldf. В. П. Ренгартен (также по устному сообщению) пересмотрел свое предварительное определение из соответствующих отложений по р. Хосров (*Echinocorys* cf. *striatus* Lam.) и считает, что более тщательное изучение позволяет заменить

его более правильным определением *Echinocorys cf. sulcatus* Goldf. Фауна фораминифер, добытая из мергельной породы, сопровождающей скелетные ежи, определенных В. П. Ренгартеном, такого же датско-палеоценового облика, но, разумеется, худшей сохранности, чем из образцов, взятых нами специально для изучения микрофауны.

Итак, самое важное для нас то, что приведенная фауна фораминифер заставляет безоговорочно отказаться от сенонского возраста «агасалинских горизонтов» и признать значительный перерыв и трансгрессивное залегание датского яруса на так называемом «айриджинском» горизонте. Последний же представляет собой, по мнению автора настоящей статьи, уцелевшие от размыва нижние слои карбонатной коньяк-маастрихтской (или сантон-маастрихтской) серии, которая в большой мере сохранилась в хр. Бозбурун. В междуречье же Веди и Хосрова верхний сенон, по-видимому, полностью размыв.

В связи с изложенным становятся понятными разногласия по возрасту нижележащих красноцветных мергелей («айриджинского» горизонта) и значительные колебания его мощностей.

Следует еще прибавить, что к датскому ярусу В. Л. Егоян<sup>(2)</sup> отнес в среднем Подкетузском разрезе названную им «подкетузской» свиту чередования «песчаников, алевролитов и глин с линзами конгломератов». Среди ассоциации фораминифер, которыми автор доказывает датский возраст этой свиты, приводятся: виды с широким возрастным интервалом (*Valvulineria allomorphinoides* Reuss, *Pulvinulinella culter* Parker et Jones)\*; виды, до исследований В. Л. Егояна неизвестные на Кавказе и распространенные в Америке (*Bulimina ex gr. aspera* Cushm. et Parker, *Valculineria ex gr. californica* Cushm.); сенонские виды (*Globigerina ex gr. cretacea* Orb.); маастрихтско-датские (*Gyroidina caucasica* Subbotina); палеоценовые (*Globorotalia coniotruncata* Subbotina), а также виды, неизвестные ниже верхнего эоцена (*Globigerina bulloides* Orb.).

Можно предположить, что эта свита принадлежит к более высоким слоям палеогеновых отложений.

Лаборатория аэрометодов  
Академии наук СССР

Поступило  
25 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Егоян, Докл. АрмССР, 15, № 5 (1952). <sup>2</sup> В. Л. Егоян, Верхнемеловые отложения юго-западной части Армянской ССР, Ереван, 1955. <sup>3</sup> К. Н. Паффенгольц, Геологический очерк Армении и прилегающих частей Малого Кавказа, 1948. <sup>4</sup> В. П. Ренгартен, Геология СССР, 10, Закавказье, ч. 1, 1940. <sup>5</sup> Стратиграфический словарь СССР, 1956. <sup>6</sup> Е. К. Шуцкая, Тр. Инст. геол. наук, в. 164 (1956).

\* В настоящее время родовое название *Pulvinulinella* заменено названием *Pseudoparelina*, а вид *allomorphinoides* Reuss отнесен к роду *Gyromorphina*.

М. Е. РААБЕН

## К ВОПРОСУ О СТРАТИГРАФИЧЕСКОМ ПОЛОЖЕНИИ МАШАКСКОЙ СВИТЫ ЮЖНОГО УРАЛА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 24 VI 1957)

Вопросы стратиграфии позднего докембрия — отложений рифейской группы — до сих пор заключают в себе много неясного.

Прежде всего, самый стратотип рифея — разрез Башкирского антиклинория — не может считаться достаточно хорошо изученным. В частности, не решен вопрос о числе слагающих его осадочных серий, что тесно связано с неясностью стратиграфического положения машакской свиты песчаников, конгломератов и вулканогенных пород.

Машакская свита была впервые выделена на хребте Машак, в центральной части антиклинория Яман-Тау, А. И. Ивановым, в стратиграфической схеме которого она была помещена над ямантауской свитой (впоследствии — серией) и ниже зигальгинской свиты<sup>(5)</sup>. К. А. Львов, выделивший почти одновременно ту же толщу южнее, на хребте Б. Шатак, под названием шатакской свиты, поместил ее в самом основании разреза<sup>(7)</sup>.

При сопоставлении антиклинория Яман-Тау с Бакало-Саткинским поднятием, разрез которого является типовым для подзигальгинского комплекса рифея, возник вопрос об аналогах машакской свиты в этих районах. Неясность ее стратиграфического положения обусловила различное понимание соотношений ямантауской серии с нижней железорудной серией Бакало-Саткинского поднятия.

В литературе можно найти четыре варианта сводного разреза подзигальгинского комплекса рифея Башкирского антиклинория (см. табл. 1), причем во всех вариантах машакская свита включена в состав этого комплекса<sup>(2, 4-7, 10, 12)</sup>. Самый факт такого разногласия во мнениях заставляет критически пересмотреть сводный разрез на основе накопившегося за последнее время фактического материала.

Обратимся сначала к первому из предложенных вариантов. В настоящее время большинство геологов отказалось от параллелизации айской и машакской свит, а вместе с тем от представления о залегании этой свиты в основании разреза рифея<sup>(2, 8)</sup>.

Действительно, уже в 1937 г. А. И. Иванов описал несогласное залегание этой свиты на размытой поверхности верхней части ямантауской серии, которое он наблюдал на р. М. Катаве, на западном склоне хребта Машак<sup>(3)</sup>. Летом 1956 г. автор настоящей статьи также наблюдал описанный А. И. Ивановым несогласный контакт, прекрасно обнаженный на протяжении нескольких сот метров на правом берегу М. Катава. Интересно отметить, что машакская свита лежит здесь очень полого, иногда почти горизонтально, на смятых в складки породах юшинской свиты.

Углы наклона в ее породах не превышают 7—8°, в то время как на крыльях складок, образованных подстилающими юшинскими сланцами и песчаниками, они достигают 30—40°.

Автору удалось, кроме того, наблюдать непосредственно в обнажении несогласное залегание машакской (шатакской) свиты на юшинских сланцах



Различные варианты сводного разреза подзигальгинского комплекса древних свит  
Башкирского антиклинория

Серия	Свита	Серия	Свита	Серия	Свита	Серия	Свита
Верхняя железо- рудная	Авзянская Зигазино- Комаров- ская Зигальгин- ская	Верхняя железо- рудная	Авзянская Зигазино- Комаров- ская Зигальгин- ская	Верхняя железо- рудная	Авзянская Зигазино- Комаров- ская Зигальгин- ская	Верхняя железо-рудная	Авзянская Зигазино- Комаровская Зигальгинская
Нижняя железо- рудная	Бакальская Саткин- ская Айская (машак- ская, ша- такская)	Нижняя железо- рудная (айская, бурзян- ская)	Бакальская Саткинская Айская (машак- ская, ша- такская)	Средняя железо- рудная	Бакальская Саткинская Айская	Машакская (шатакская)	Машакская (шатакская)
Тараташ- ская		Ямантаус- кая	Юшинская Суранская Большееин- зерская	Нижняя конгломе- ратовая	Машакская	Ямантауская (нижняя желе- зорудная)	Бакальская (юшинская) Саткинская (суранская) Большееинзер- ская (айская)
		Тараташ- ская		Нижняя железо- рудная	Юшинская Суранская Большееин- зерская	Тараташская	
				Тараташ- ская			
К. А. Львов (1939)		А. И. Иванов (1946), А. И. Олли (1948), Б. М. Келлер (1952)		А. И. Иванов (1949)		Н. С. Шатский (1945), М. И. Гарань (1956), А. И. Иванов (1956), К. А. Львов (1957)	

и песчаниках на западном склоне хребта Большой Шатак. Этим окончательно подтверждается тождество обломочно-вулканогенной толщи хребтов Машак и Большой Шатак, с одной стороны, и ее послемымантауский возраст, с другой.

В настоящее время накопились также данные, противоречащие тем трем схемам сводного разреза, которые предполагают существование самостоятельной осадочной серии (или даже двух серий) между отложением юшинской свиты и основанием верхней железорудной серии.

А. И. Иванов уже давно отмечал, что разрыв в основании зигальгинской свиты на Бакало-Саткинском поднятии был незначительным<sup>(3)</sup>. В. В. Хоментовский описал постепенный переход между юшинской и зигальгинской свитами в районе широтного течения р. Белой<sup>(11)</sup>.

Автору настоящей статьи летом 1956 г. удалось наблюдать согласное залегание зигальгинской свиты на юшинской на западном склоне хребта Машак, в нескольких километрах к северу от верховьев М. Катава. Непосредственный контакт обеих свит виден здесь в нескольких хороших обнажениях между г. Харитонова и г. Медвежьей. Светло-серые, желтоватые, белые и красноватые толстоплитчатые зигальгинские кварциты и кварцито-песчаники падают здесь на юго-юго-восток под углом 35—40°, как и подстилающие их породы юшинской свиты — темно-серые сланцы с прослоями желтовато-серых кварцитов. В основании зигальгинских кварцитов и кварцито-песчаников местами наблюдается малоомощная (0,2—0,3 м) пачка косослоистых рассланцованных алевролитов с линзочками грубого песчаника, иногда содержащих обломки серых и светло-серых песчаников.



Машакская свита отсутствует как в этом разрезе, так и севернее, где зигальгинская свита граничит непосредственно с юшинской, причем характерные для нее белые и светло-серые кварциты и кварцито-песчаники переслаиваются в нижней части с пачками и довольно мощными линзами черных сланцев, не отличимых от юшинских.

Трудно предположить, что машакская свита просто выпадает здесь из разреза, если учесть, что всего в нескольких километрах южнее г. Медвежьей, в верховьях М. Катава, эта мощная толща эффузивных и обломочных пород не только представлена достаточно полно, но и отделена от той же юшинской свиты резким угловым несогласием.

Таким образом, изучение непосредственных контактов между юшинской и машакской, а также между юшинской и зигальгинской свитами заставляет искать новое решение вопроса о соотношении древних осадочных серий Башкирского Урала.

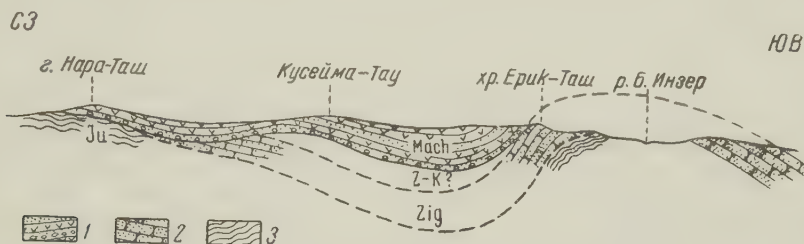


Рис. 1. Схематический геологический профиль от г. Нар-Таш до южной оконечности хр. Ерик-Таш. 1 — машакская свита, 2 — зигальгинская свита, 3 — юшинская свита

Изучение соотношений между зигальгинской и машакской свитами показывает, что последняя, вероятно, должна вообще быть исключена из состава подзигальгинского комплекса.

В бассейне Б. Инзера, южнее г. Яман-Тау, машакская свита образует широкую, правильную синклинали. На восточном крыле этой синклинали машакские песчаники и кварцито-песчаники с мощными пачками эффузивных порфиров и диабазов залегают на белых слюдистых кварцитах зигальгинской свиты, слагающих скалистый гребень хребта Ерик-Таш, отделяясь от последних перерывом в обнажении не более 60 м (см. рис. 1).

Падение в машакских породах (С. З.  $335^\circ$ ,  $\angle 50-55^\circ$ ) более пологое, чем в зигальгинских (С. З.  $300-320^\circ$ ,  $\angle 70-75^\circ$ ).

Структурное положение описанного разреза фактически исключает возможность перевернутого залегания слоев, нет также оснований предполагать здесь ненормальный тектонический контакт.

Более вероятным представляется предположение, что машакская свита действительно залегает стратиграфически выше зигальгинской, т. е. имеет более молодой возраст, косвенным подтверждением чего является и более слабая степень метаморфизма пород машакской свиты по сравнению с зигальгинской.

Особенно бросается в глаза разница между крепкими конгломератами последней, где гальки и цемент сливаются в одно неразрывное целое, и сравнительно рыхлыми, рассыпающимися при выветривании машакскими конгломератами. Сливные, массивные кварциты, характерные для зигальгинской свиты, также имеют более метаморфизованный облик, чем песчаники и кварцито-песчаники машакской свиты.

Правда, это различие можно отнести за счет разницы в исходном составе пород, но необходимо отметить, что, например, из слюдистых минералов в машакской свите развит исключительно серицит, для зигальгинской, напротив, характерен крупнопластинчатый мусковит, что является более объективным признаком ее сравнительно более сильной метаморфизации.

Следует иметь в виду, что имеющиеся в литературе указания на широкое развитие в машакской свите амфиболитов, создающие впечатление о ее глубоком метаморфизме, не соответствуют действительности. Вулканогенные зеленоцветные породы, входящие в ее состав и имеющие, действительно, очень широкое распространение, представлены, с одной стороны, диабазами, с другой, — порфиритами, диабазовыми порфиритами и альбитофирами. Это довольно свежими, то измененными, но всегда сохраняющими признаки первичного строения. В них нередко развит вторичный актинолит, что, по видимому, и послужило причиной их неточного определения.

Все сказанное выше заставляет думать, что машакскую свиту следует исключить из подзигальгинского комплекса рифея, в составе которого должна быть оставлена таким образом, лишь одна осадочная серия — нижняя железорудная или ямантауская.

Говорить более точно о возрасте машакской свиты и об ее аналогах за пределами антиклинория Яман-Тау пока можно лишь предположительно. Отсутствие сходных образований в разрезе верхних серий рифея наталкивает на мысль, что эта свита имеет более молодой, послерифейский возраст. Быть может, она является аналогом мощных грубообломочных и вулканогенно-обломочных толщ с фауной нижнего ордовика — тремадока и аренигара (тельпосская, минисейская, обе-изская и другие свиты), широко распространенных в более северных районах Урала и очень напоминающих ее по своему характеру. В таком случае машакская свита частично заполнила бы тот огромный стратиграфический промежуток, который отделяет отложения рифея от нижних горизонтов палеонтологически охарактеризованного палеозоя Южного Урала — песчаников ландейля — карадока, широко развитых на западном крыле антиклинория Яман-Тау и известных также на его восточном крыле, на хребте Бакты, на рр. Тирляне и Арше и в ряде других районов.

Поступило  
21 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Гарань, О возрасте и условиях образования древних свит Западного склона Ю. Урала, М.—Л., 1946. <sup>2</sup> М. И. Гарань, Тез. докл. на Совещ. по унификации стратиграфических схем Урала в г. Свердловске в феврале 1956 г., Л., 1956. <sup>3</sup> А. И. Иванов, Тр. Баш. геол. треста, Уфа, в. 7 (1937). <sup>4</sup> А. И. Иванов, Бюлл. МОИП, отд. геол., 24, в. 5 (1949). <sup>5</sup> А. И. Иванов, Тез. докл. Совещ. по унификации стратиграфических схем Урала и соотношению древних свит Урала и Русской платформы в г. Свердловске в феврале 1956 г., Л., 1956. <sup>6</sup> Б. М. Келлер, Тр. Инст. геол. наук, в. 109 (1952). <sup>7</sup> К. А. Львов, Докембрийские и ниже-палеозойские отложения Урала. Объяснительная записка к геол. карте 1 : 500 000. М.—Л., 1939. <sup>8</sup> К. А. Львов, Сов. геол., сборн. 55 (1957). <sup>9</sup> Д. Г. Ожиганов, Вопросы стратиграфии докембрия Южного Урала, Уфа, 1957. <sup>10</sup> О. И. Олли, Древние отложения Западного склона Урала, Саратов, 1948. <sup>11</sup> В. В. Хоментовский, Бюлл. МОИП, отд. геол., 26, в. 1 (1952). <sup>12</sup> Н. С. Шатский, Очерки тектоники Волго-Уральской нефтеносной области и смежной части западного склона Южного Урала, М., 1945.

Г. П. ЛЯШЕНКО

## НОВЫЙ КЛАСС ИСКОПАЕМЫХ МОЛЛЮСКОВ CONICONCHIA

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 23 IX 1957).

В отложениях палеозоя весьма часто встречаются остатки конических раковин тентакулитов, новакий, стилиолин и гиолитов, имеющих существенное значение для расчленения этих отложений.

Наиболее многочисленной группой были тентакулиты, новакии и стилиолины, появившиеся в ордовике и вымершие в девоне. До последнего времени указанные животные были изучены сравнительно слабо, и до сих пор мы не имеем ясных представлений о строении тела этих организмов и их образе жизни. Систематическое положение их не выяснено, и классификация не разработана. Большинство исследователей они относились к птероподам. В работе К. Циттеля они отнесены к подотряду Conularida отряда Opisthobranchia класса Gastropoda <sup>(1)</sup>. Однако против этого имеются серьезные возражения.

Пелзенир <sup>(2)</sup>, детально изучавший птеропод, считал, что тентакулиты, стилиолы и гиолиты не имеют ни малейшего родства с птероподами, так как последние отличаются полной асимметрией тела и появились лишь в начале триасового периода.

Д. Найт в работе Шаймера и Шрока <sup>(3)</sup>, говоря об ископаемых организмах, относимых к птероподам, указывает, что они обладают многими признаками моллюсков, но так сильно отличаются от любых живущих моллюсков, что их нельзя отнести ни к одному из установленных классов.

А. Неф и Г. и Х. Термье пришли к заключению о необходимости выделения нового класса ископаемых моллюсков, к которому ими были отнесены разные группы организмов. А. Неф выделил класс Odontomorpha, куда отнес гиолитов, стилиол и конулярий <sup>(4)</sup>. Диагноз и характеристика класса не были даны, а тентакулиты и новакии не были включены в его состав.

Г. и Х. Термье выделили класс Eopteropodes, к которому отнесли конулярий, а также гиолитов и тентакулитов <sup>(5)</sup>. Типичной группой они считают конулярий, при этом авторы указывают на резкие отличия тентакулитов от конулярий как по химическому составу раковины, так и по характеру стенки.

Шрок <sup>(6)</sup> высказывает свое несогласие с Г. и Х. Термье в отношении отнесения гиолитов и тентакулитов в один класс с конуляриями и считает их группой неизвестной принадлежности. Впоследствии и сами авторы отказались от этой точки зрения (1948).

Изучая тентакулитов, новакий и стилиолин в течение ряда лет, автор пришел к выводу, что они не являются птероподами. Птероподы имеют очень тонкую, стекловидную, асимметричную раковину с продольной бороздкой (у рода *Styliola*), закрученную эмбриональную камеру, устье с вырезом или выступом. У тентакулитов раковина тонкоконическая, симметричная, эмбриональная камера прямая, незакрученная, стенка сравнительно толстая, слоистая. В суженной части раковины внутренняя полость разделена перегородками на камеры, устье круглое без выреза или выступа. Продольная бороздка отсутствует. Почти все эти признаки присущи также нова-



кням и стилиолинам и в значительной степени гиолитам. Важным обстоятельством, противоречащим отнесению их к птероподам, является также наличие огромного перерыва в существовании этих групп. Еще меньшее сходство имеют тентакулиты, новакии, стилиолины и гиолиты с копуляриями, из которых отличаются кроме выше перечисленных признаков формой раковины и по прикрепленному в молодом возрасте образу жизни копуляриев.

По форме раковины и наличию поперечных перегородок в ее суженной части тентакулиты, новакии, стилиолины и гиолиты напоминают головонгид моллюсков, от которых отличаются отсутствием сифона, слоистой стенкой и характером устья. От гастропод они отличаются простой симметричной тонкоконической кальцитовой раковиной (вместо арагонитовой), характером устья и эмбриональной камеры.

Автор пришел к выводу, что указанные организмы не могут быть отнесены ни к одному из известных классов и выделил самостоятельный класс *Coniconchia*. На основании различия крупных особенностей скульптуры и внутреннего строения раковин среди тентакулитов, новакий и стилиолинов выделен ряд родов, которые группируются в подсемейства, семейства, отряды и более крупную систематическую единицу — надотряд *Tentaculitoidea*, являющийся типичным для класса *Coniconchia*. К этому классу автором также отнесены гиолиты, выделенные впоследствии В. А. Сысоевым в надотряд *Hyolithoidea*.

#### Класс CONICONCHIA — КОНИКОНХИИ (КОНИЧЕСКИЕ РАКОВИНЫ)

Типичный надотряд *Tentaculitoidea*. Моллюски с прямой или слабо изогнутой, конической или округленно-пирамидальной, радиально или двусторонне симметричной наружной раковиной, от круглого до округленно-многоугольного сечения, размерами от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Раковина покрыта поперечными кольцами, морщинами или пережками, продольными бороздками или ребрами, со штриховкой или гладкая. Внутренняя полость обычно разделена поперечными перегородками, не соединенными сифоном. Эмбриональная камера имеет форму от остроконической до шаровидной. Устье прямое или кососрезанное. Надотряды: *Tentaculitoidea*, *Hyolithoidea*. Кембрий — пермь.

#### Надотряд TENTACULITOIDEA

Типичный отряд *Tentaculitida*. Кониконхии с радиальносимметричной тонкоконической раковиной, размерами от долей миллиметра до 3—7 см с небольшими углами возрастания: 2—10°, реже до 25°. Поперечное сечение круглое. Раковина кальцитовая, толсто- или тонкостенная, концентрически слоистая. Поверхность раковины покрыта поперечными кольцами, морщинами, продольными бороздками или гладкая. Иногда раковина с пережками и раздутьями. Внутренняя поверхность стенки соответствует скульптуре или гладкая. Внутренняя полость в суженной части раковины разделена поперечными перегородками на камеры, не соединенные сифоном. Эмбриональная камера имеет форму от остроконической до каплевидной. Устье прямое, без выреза или выступа. Отряды: *Tentaculitida*, *Novakiida*, *Styliolinida*. Ордовик — девон.

#### Отряд TENTACULITIDA

Типичное семейство *Tentaculitidae*. Тентакулитоидами с тонкоконической прямой или несколько изогнутой раковиной, покрытой поперечными кольцами, морщинами или бороздками. Внутренняя поверхность стенки гладкая или кольчатая. Эмбриональная камера остроконическая. Семейства: *Tentaculitidae* Walcott, *Homoctenidae* G. Ljasch.

Ордовик — девон всего земного шара.



Сем. *TENTACULITIDAE* WALCOTT, 1886

Типичный род *Tentaculites* Schlotheim, 1820. *Tentaculitida* с толстой слоистой раковиной, покрытой крупными кольцами, в промежутках между которыми расположены кольца или поперечные или продольные морщины, или бороздки. Внутренняя поверхность стенки гладкая или слабокольчатая. Роды: *Tentaculites* Schlotheim, *Heteroctenus* G. Ljasch., *Volynites* G. Ljasch., *Tenticulites* G. Ljasch.

Ордовик — девон всего земного шара.

Сем. *НОМОСТЕНИДАЕ* G. LJASCH., 1955

Типичное подсемейство *Homocteninae* G. Ljasch. *Tentaculitida* с тонкокониической раковиной; иногда как бы состоящей из нескольких срезаемых конусов или цилиндров, соединенных по продольной оси. Поверхность покрыта мелкими, примерно одинаковыми кольцами.

Иногда на границах конусов или цилиндров присутствуют более крупные кольца.

Стенка тонкая или средней толщины. Внутренняя поверхность ее кольчатая или почти гладкая. Подсемейства: *Homocteninae* G. Ljasch., *Uniconinae* G. Ljasch.

Ордовик — девон СССР, Зап. Европы, Америки.

Подсем. *Homocteninae* G. Ljasch., 1955

Типичный род *Homoctenus* G. Ljasch., 1955. *Homoctenidae* с тонкокониической раковиной, покрытой острыми мелкими кольцами, разделенными более широкими промежутками. Внутренняя поверхность стенки кольчатая. Роды: *Homoctenus* G. Ljasch., *Polycylindrites* G. Ljasch.

Ордовик — девон СССР и Зап. Европы.

Подсем. *Uniconinae* G. Ljasch., 1955

Типичный род *Uniconus* G. Ljasch. *Homoctenidae* с тонкокониической раковиной, слоистой, средней толщины стенкой. Поверхность покрыта пучками или угловатыми кольцами. Внутренняя поверхность стенки гладкая или почти гладкая. Роды: *Uniconus* G. Ljasch., *Multiconus* G. Ljasch.

Ордовик — девон Азии, Европы, Америки.

Отряд *NOVAKIIDAE*

Типичное семейство *Novakiidae* G. Ljasch. Тентакулиитоидеи с тонкокониической, прямой раковиной, покрытой кольцеобразными раздутиями пережимами, продольными бороздками или морщинами. Внутренняя поверхность стенки с пережимами и раздутиями или гладкая. Эмбриональная камера каплевидной формы. Одно семейство: *Novakiidae* G. Ljasch.

Ордовик — девон Европы, Азии и Америки.

Сем. *NOVAKIIDAE* G. LJASCH., 1955

Типичное подсемейство *Novakiinae* G. Ljasch. Обладает признаками ряда. Подсемейства: *Novakiinae* G. Ljasch., *Crassiliniinae* G. Ljasch. Силур — девон Европы, Азии и Америки.

Подсем. *Novakiinae* G. Ljasch., 1955

Типичный род *Novakia* Gürich. *Novakiidae* с раздутиями и пережимами снаружи, так и, соответственно, внутри раковины и примерно оди-

наковой тонкой стенкой. Иногда на поверхности наблюдаются продольные бороздки или морщины. Два рода: *Novakia* Gürich и *Viriatula* G. Ljasch.

Силур — девон Европы, Азии и Америки.

#### Подсем. *Crassiliniinae* G. Ljasch., 1955

Типичный род *Crassilina* G. Ljasch. *Novakiidae* с раздутиями и перегибами снаружи раковины, продольными бороздками или морщинами. Стенка толстая, внутренняя поверхность ее гладкая. Один род — *Crassilina* G. Ljasch.

Девон СССР.

#### Отряд *STYLIOLINIDA*

Типичное семейство *Styliolinidae* Grabau. Тентакулиитоидеи с тонкой конической, иглообразной раковиной, небольших размеров, от долей до нескольких миллиметров. Поверхность раковины как снаружи, так и внутри гладкая. Иногда наблюдаются линии нарастания или продольные бороздки. Стенка слоистая, одинаковой небольшой толщины. Эмбриональная камера притупленная или неотчетливо каплевидная.

Одно семейство: *Styliolinidae* Grabau, 1912.

Силур — девон СССР, Зап. Европы и Америки.

#### Сем. *STYLIOLINIDAE* GRABAU, 1912

Типичный род *Styliolina* Karpinsky, 1884. Обладает признаками отряда. Один род — *Styliolina* Karpinsky.

Силур — девон СССР, Зап. Европы и Америки.

#### Надотряд *HYOLITHOIDEA* SYSSOIEV, 1956

Типичный отряд *Hyolithida* Syssoiev, 1956. Кониконхии с двусторонне-симметричной конусовидной пирамидальной или веретенообразной раковиной с крышечкой. Размеры раковин от долей миллиметра до нескольких сантиметров, с углами возрастания от 1 до 40°. Поперечное сечение от круглого до округленно-многоугольного. В суженной части раковины внутренняя полость разделена поперечными перегородками на камеры.

Эмбриональная камера имеет форму от конусовидной до шарообразной. Поверхность покрыта ребрами (кольцами) бороздками, морщинами, штриховкой или гладкая. Иногда наблюдаются продольные выступы. Отряд *Hyolithida* Syssoiev, *Diplotheccida* Syssoiev, *Globorilida* Syssoiev, *Ityolithida* Syssoiev.

Кембрий — пермь Европы, Азии, Америки, Австралии.

Поступило  
19 IX 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Циттель, Основы палеонтологии, ч. 1, 1934. <sup>2</sup> P. Pelseneer, Zool. Anz., 23, The Thecostomata, 1888. <sup>3</sup> H. Shimer, R. Shrock, Index Fossils of North America, 1944. <sup>4</sup> A. Naef, Ergebn. u. Fortschr. der Zool., 6, H. 1 (1924). <sup>5</sup> G. Termier, H. Termier, Généralités sur les invertébrés fossiles, 1947; G. Termier, H. Termier, C. R., 13-e Congr. int. Zool., Paris, 1948 (1949). <sup>6</sup> R. Shrock, Principles of Invertebrates Paleontology, 1953. <sup>7</sup> Г. П. Ляшенко, Бюлл. МОИП, 30, в. 3 (1957). <sup>8</sup> Г. П. Ляшенко, ДАН, 116, № 1 (1957).

ГИСТОЛОГИЯ

В. П. БАБМИНДРА

О МОРФОЛОГИИ СИНАПСОВ В ВЕРХНЕМ ШЕЙНОМ ГАНГЛИИ  
ЧЕЛОВЕКА И ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком К. М. Быковым 19 IX 1957)

Наши данные получены в результате исследования 83 верхних шейных ганглиев человека и 121 ганглия кошек, собак и лошадей. Материал от человека исследовался как нормальный (смерть от несчастных случаев у молодых людей), так и патологический. У животных ганглии изучались в условиях эксперимента. Было произведено две серии опытов: 1) перерезка симпатического ствола на шее и 2) смазывание исследуемого ганглия раствором скипидарового масла, с одновременной перерезкой преганглионарных

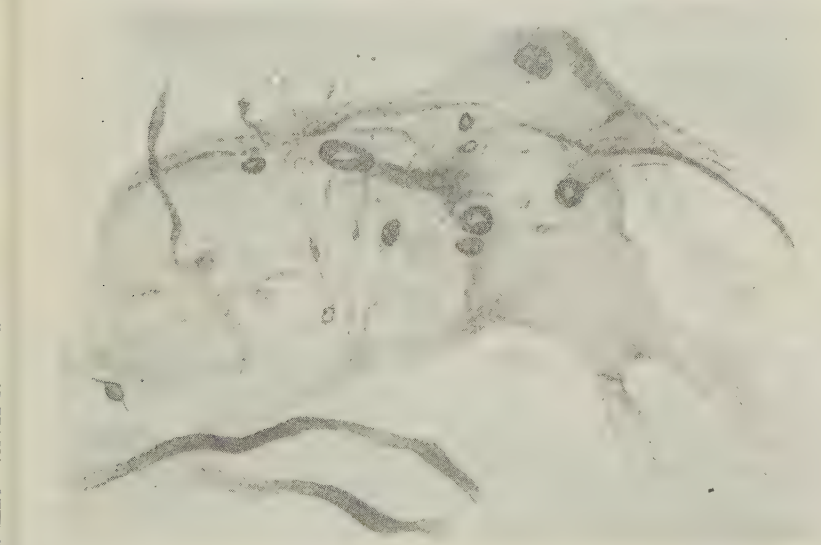


Рис. 1. Транзиторные и конечные синапсы на нейроне из верхнего шейного ганглия мужчины 52 лет, погибшего от рака 12-перстной кишки. Конечные синапсы различаются между собой по форме и величине. Бильшовский — Грос. МБИ-1, об. 90, ок. 10×

локон. Кроме того изучались ганглии кошек, перенесших 5—10-минутную остановку сердца. Оживленные после этого опыта кошки оставались жить на 3—6 дней. Для обработки материала использовались различные методы серебрения и окраска метиленовой синькой.

Изучение синапсов данного ганглия показало, что построены они не по одному плану. Пользуясь классификацией Гибсона <sup>(1)</sup>, мы разделили их на два типа: конечные синапсы и транзиторные синапсы (синапсы с малым большим трансмиссионным полем по Кирше <sup>(5)</sup>).

Конечные синапсы представляют собой петельковидные или колбовидные окончания тонких преганглионарных волокон. Форма и величина этих синапсов значительно варьируют. Можно различать малые, средние и большие петли или колечки и разной величины колбовидные или шаровидные синапсы. Часто в одном поле зрения можно наблюдать различные формы синапсов от маленьких нежных колечек до громадных колб. Иногда даже на отдельном нейроне удается видеть синапсы, резко различающиеся между собой по форме и размеру (рис. 1). Нам представляется, что различия между синапсами в условиях патологии являются выражением различных степеней патологического процесса. В таком случае трудно се-

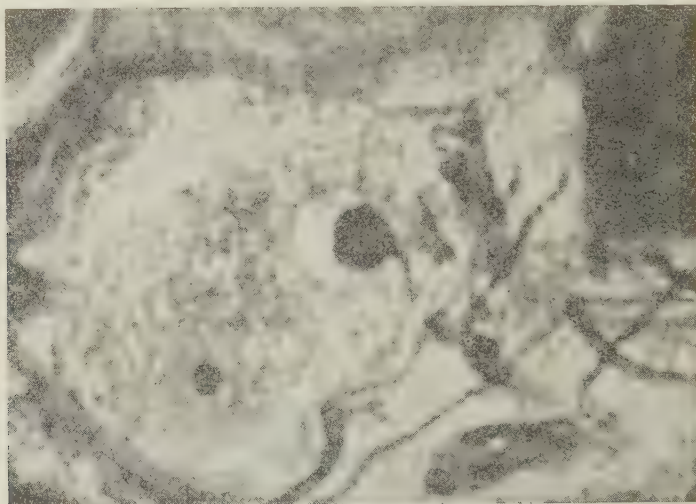


Рис. 2. Синаптическое окончание на теле нейрона с отчетливо выраженным перифибриллярным веществом. Верхний шейный ганглий мужчины 47 лет, погибшего от острой сердечной недостаточности. Бильшовский — Грос — Лаврентьев. М-9. Об. 90, ок. 60х

представить, чтобы окончания одного и того же преганглионарного волокна столь резко отличались друг от друга. На этом основании нам кажется возможным предположить, что на одном нейроне могут быть окончания двух или нескольких преганглионарных волокон.

Размер конечных синапсов колеблется от 2 до 20  $\mu$ . В условиях нормы чаще встречаются синапсы малых размеров (2—7  $\mu$ ), а при патологии — гипертрофированные синапсы (8—20  $\mu$ ). Нам удалось отметить также в условиях патологии значительное преобладание булавовидных и шаровидных форм синапсов над колечками и петельками. Булавовидные синапсы увеличенного размера следует отличать от утолщенных окончаний дендритов ганглиозных клеток (так называемый кугельфеномен Кахала). Для получения признаков, помогающих дифференцировать их, мы изучали «кугельфеномен» на патологическом человеческом материале в эксперименте. Эксперимент заключался в смазывании верхнего шейного ганглия раствором скиннидарового масла. Через две недели после операции на препаратах можно было видеть неправильной формы утолщенные разрастания дендритов ганглиозных клеток. Дендритические шары беспорядочно прорастают ганглий и в некоторых случаях могут оказаться по соседству или даже в контакте с нейронами. Однако допускать возможность передачи нервных импульсов через них, учитывая, что дендриты являются аферентными структурами, нам кажется будет неверным. В отличие от синапсов дендритические шары не проникают под капсулу нейрона, имеют бол-



лстое претерминальное волокно, и степень окраски их больше соответствует степени окраски нейронов.

Количество синапсов возле одного нейрона колеблется от 1—2 (что встречается чаще всего) до нескольких десятков. Нам удалось выявить нейрон с 42 синапсами, расположенными на его теле и дендритах. Эти синапсы занимают примерно  $\frac{1}{6}$  всей площади нейрона, что составляет около  $100 \mu^2$ .

Транзиторные синапсы имеют вид колечек или варикозностей по ходу тонких нервных волоконцев, оплетающих тела нейронов. В некоторых случаях удавалось наблюдать переход тонких синаптических волоконцев с одного нейрона на другой. Следует отметить, что при обработке материала с

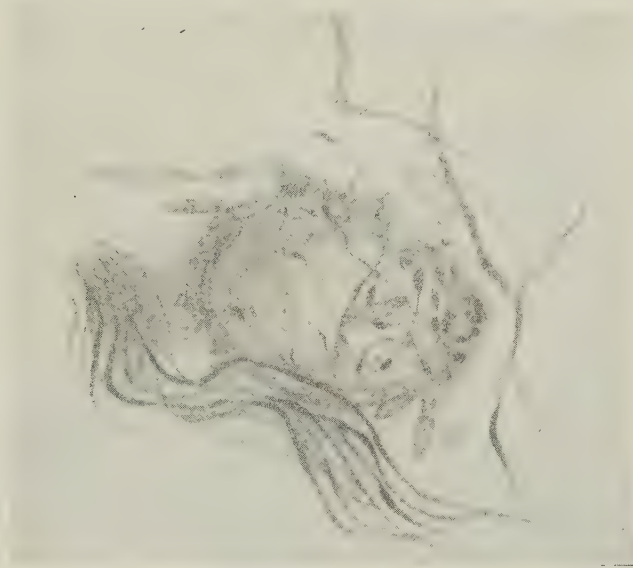


Рис. 3. Транзиторные синапсы на теле нейрона из верхнего шейного ганглия кошки. Бильшовский—Грос. Фиксация 6 мес. МБИ-3, об. 90, ок.  $7\times$

помощью серебрения, как правило, выявляются только конечные синапсы, то время как при окраске метиленовой синькой—транзиторные синапсы. Нам все же удалось после 6-месячной фиксации материала в 12% нейтральном формалине с помощью метода Бильшовского—Грос получить картину перичеселлюлярных аппаратов, сходную с той, которая выявляется метиленовой синькой. Пресинаптические волокна при этом более грубы и толсты, и их можно отчетливо видеть на фоне бледноокрашенных клеток (рис. 2).

В составе синапса нам, как и ряду других исследователей ( $2^{2-4}$ ), удалось различать два компонента: нейрофибрилярный остов и плазматическую часть окончания — перифибриллярное вещество. Нейрофибрилярный остов синапса на слабо импрегнированных срезах имеет вид плотного клубочково-войлокообразно переплетенных нейрофибрилл. Перифибриллярное вещество в виде однородного светлого ореола окружает со всех сторон нейрофибрилярный остов (рис. 3). Количество перифибриллярного вещества может быть различным, как может быть различной и его форма.

Проведенные на кошках эксперименты показали большую реактивность синапсов. У кошек, оживленных после 5—10-минутной остановки сердца, наблюдалась аргентофилия и набухание синапсов. Такая же картина наступала уже в первые сутки после перерезки преганглионарных волокон. Через 2 суток дегенеративные изменения были выражены еще более отчет-

ливо. Они быстро прогрессировали и на 4 сутки заканчивались зернистым распадом синапсов. Наступающая после перерезки преганглионарных волокон дегенерация синапсов является убедительным доказательством отсутствия прямой трофической связи между синапсами и ганглиозными нейронами.

Институт физиологии им. И. П. Павлова  
Академии наук СССР

Поступило  
19 IX 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Gibson, J. Neurophysiol., 3, 3 (1940). <sup>2</sup> Г. А. Коблов, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 19, в. 3 (1952). <sup>3</sup> П. Г. Колосов, Иннервация внутренних органов и сердечно-сосудистой системы, Изд. АН СССР, 1954. <sup>4</sup> И. Д. Лев, Арх. патол., в. 5 (1956). <sup>5</sup> W. Kirsche, Zs. f. Tier. Anat. Forsch., 60, 3 (1954).

И. И. ГУТНЕР

## К ИННЕРВАЦИИ ПИЩЕВОДА У ЧЕЛОВЕКА В ЭМБРИОНАЛЬНОМ ПЕРИОДЕ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 15 VIII 1957)

Иннервация пищевода у взрослых людей и у взрослых животных довольно хорошо освещена большим числом исследований, которые начали печататься уже с середины прошлого столетия и не перестают появляться до настоящего времени. Между тем работы, касающиеся вопроса об иннервации пищевода у человека во внутриутробном периоде, стали публиковаться лишь в самое недавнее время и насчитываются единицами (<sup>1-5</sup>).

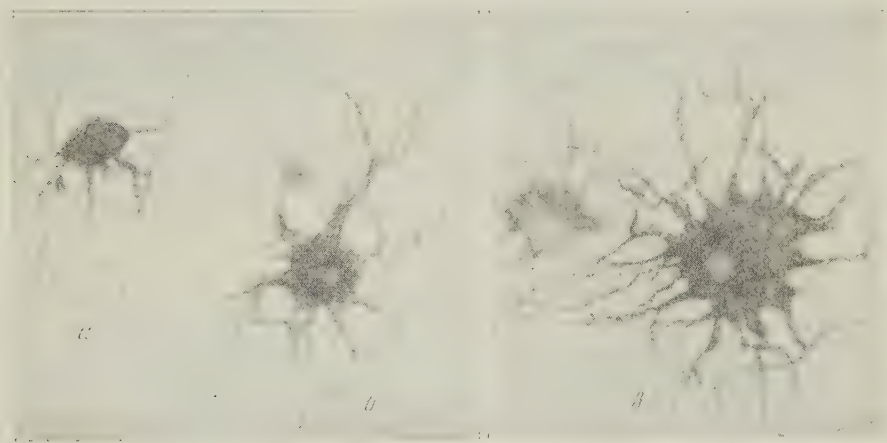


Рис. 1. Нервные клетки ауэрбахова сплетения пищевода у плодов: 5 мес. (а), 6 мес. (б), 8 мес. (в)

Мы импрегнировали пищеводы 20 плодов человека 5—8 лунных мес. (25—40 см теменнопяточной длины) по способу Кахаля — Фаворского.

На наших препаратах у плодов 5 мес. в ганглиях ауэрбахова сплетения мы находили весьма редкие нервные элементы с 4—8 отростками, видимая длина которых в несколько (2—6) раз превосходила поперечник самих клеток. По пути дендриты этих элементов несколько ветвились, образуя на месте деления небольшие расширения сетчатого строения (рис. 1 а). У плодов 6 мес. можно было обнаружить большее количество нервных клеток с отростками, причем число последних достигало 10 и выше. Длина дендритов у этих нейронов также превосходила в несколько раз диаметр их тел, внутри которых отчетливо импрегнировалась сеть фибриллей, продолжавшихся в отростки. Ветвление дендритов встречалось чаще, чем раньше. По их ходу и на концах нередко замечались утолщения, а местами и довольно широкие площадки ретикулярной структуры. Удава-

лось видеть и невриты, которые прослеживались в составе интерганглионарных пучков нервных волокон (рис. 1 б).

У плодов 8 мес. число нервных клеток ауэрбахова сплетения, наделенных крупным числом отростков, в части случаев казалось возросшим. Во многих ганглиях мы находили нейроны с 15—20 и свыше дендритами, которые почти все в разной мере ветвились и несли на себе расширения сетчатой структуры (рис. 1 в).

Судя по иллюстрациям к работам, в которых идет речь об иннервации пищевода взрослого человека и взрослых животных (<sup>3-8</sup>), многие из описываемых нами нервных клеток межмышечного сплетения у 7—8-месячных плодов по численности отростков, длине и разветвленности их, иначе говоря —

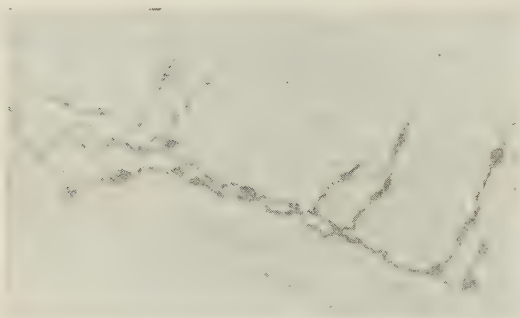


Рис. 2

Рис. 2. Нервное окончание внутри эпителия пищевода плода 7 мес.



Рис. 3

Рис. 3. Два эпилеммальных окончания на поперечнополосатых мышечных волокнах в пищеводе плода 8 мес.

по внешнему своему виду, ничем особенным не отличались от соответствующих нейронов во вполне дифференцированном состоянии. В то же время подавляющее большинство элементов этого сплетения казалось, однако, совершенно лишенным отростков. Кроме того, они были значительно мельче замечавшихся отростчатых клеток. Но поскольку любые методы серебрения в той или иной степени дефектны и прихотливы, мы воздерживаемся от наименования всех таких «аполярных» элементов невробластами. Не исключено, что отростки их не импрегнируются только вследствие незначительной своей толщины.

В ганглиях ауэрбахова сплетения у 6—8-месячных плодов обнаруживались тончайшие волокна, заканчивавшиеся весьма мелкими и нежными колечками. Надо полагать, что это — синаптические образования; но с какими структурами они приходили в контакт, уловить нам не удалось.

У тех же плодов можно было наблюдать нервные окончания в эпителии. В таком случае толстое волокно ветвилось под ним в пределах собственной оболочки, а часть ветвей поступала в нижние слои эпителия и проходила там известный путь параллельно базальной мембране. Местами от них отделялись отвесные коллатерали, которые нередко почти достигали свободной поверхности. Иногда встречался извилистый ход коллатералей или дугообразный их изгиб с возвратом к основанию эпителия. Иногда на концах волокон и на их протяжении видны были разнообразные варикозности (рис. 2).

В собственной и в подслизистой оболочках обнаруживались волокна с диффузной арборизацией, распространявшейся на несколько полей зрения



(при исследовании срезов под увеличением в 300 раз). Одни ветви их стлались по наружной поверхности сосудов. Другие частью проникали в гладкую мускулатуру и следовали параллельно ходу ее элементов. Нами дается рисунок одного из таких нервных волокон, которое вместе со своими коллатеральными помещалось целиком в пределах подслизистой (рис. 3).

В поперечнополосатой мускулатуре у плодов 8 мес. замечались изредка двигательные окончания. Они были оформлены в виде небольших сетчатых структур и отчасти представлялись дольчатыми. Сложное строение имели эпилеммальные окончания. Толстые нервные волокна отдавали весьма короткие боковые отростки, лежавшие на фоне иннервируемых мышечных волокон, и тут же быстро переходили в сетчатые площадки, размеры и форма которых варьировали в значительной степени (рис. 4).

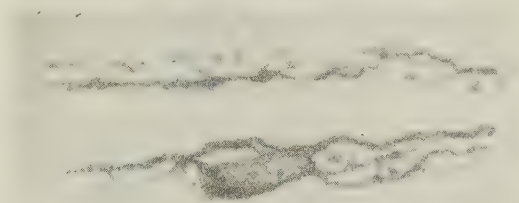


Рис. 4. Разветвленное нервное волокно в подслизистой пищевода у плода 6 мес.

Таким образом, все заставляет думать, что к последней трети эмбрионального периода имеется достаточно условий для рефлекторной деятельности пищевода, направленной на сохранение жизни вне тела матери недоношенному на несколько месяцев плоду.

Ярославский медицинский институт

Поступило  
8 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Колосова, Вопросы морфологии, Сborn. 2, М., 1953. <sup>2</sup> С. И. Колосова, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 31, № 1 (1954). <sup>3</sup> Н. Г. Колосов, Вопросы морфологии, М., 1949. <sup>4</sup> Н. Г. Колосов, Иннервация внутренних органов и сердечно-сосудистой системы, Изд. АН СССР, 1954. <sup>5</sup> Н. Г. Колосов, Вестн. ЛГУ, № 15, в. 3 (1956). <sup>6</sup> Н. Г. Колосов, Тр. Тат. инст. теор. и клин. мед., в. 2 (1935). <sup>7</sup> Б. И. Лаврентьев, Zs. f. Mikr.-Anat. Forsch., 18 (1929). <sup>8</sup> R. Greving, Müller's Lebensnerven, 1931, S. 531—541.

М. В. ФЕДОРОВ и Г. И. ПЕРЕВЕРЗЕВА

**ИНАКТИВАЦИЯ ФЕРМЕНТА КАРБОКСИЛАЗЫ НИТРИТАМИ  
В РАСТУЩИХ И РАЗМНОЖАЮЩИХСЯ КЛЕТКАХ  
BACT. LACTIS AEROGENES**

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 11 VII 1957)

Способность бактерий из группы *Coli* — *aerogenes* восстанавливать нитраты и нитриты известна уже давно. Было показано (<sup>6,9,10</sup>), что эти микроорганизмы восстанавливают нитраты до нитритов, а в дальнейшем установлено (<sup>5,11</sup>), что в процессе восстановления может получаться и аммиак. Однако во всех этих работах наблюдения ограничивались только превращениями нитратов. Ход же сбраживания сахара при наличии в среде этих соединений не подвергался исследованию, хотя и было известно (<sup>1</sup>), что при этих условиях развития бактерий среди продуктов сбраживания нет газов. Этот пробел был восполнен работой Федорова и Бондаренко (<sup>4</sup>), которым удалось показать, что внесение в питательную среду небольших количеств нитрата или нитрита вызывает резкое изменение в количественном и качественном составе продуктов сбраживания сахара *Bact. coli*. В присутствии этих соединений развитие бактерии идет весьма успешно, но среди продуктов сбраживания сахара отсутствуют не только газы, но и этиловый спирт. На этом основании ими было высказано предположение, что нитриты инактивируют фермент карбоксилазу. Эта инактивация может происходить за счет взаимодействия азотистой кислоты с аминной группой этого фермента, участие которой в декарбоксилировании пировиноградной кислоты стало весьма вероятным после исследований Лангенбека (<sup>8</sup>) с моделями этого фермента. Однако прямых подтверждений, что именно аминная группа этого фермента участвует в декарбоксилировании, до сих пор не было. Только в вышеуказанной работе Федорова и Бондаренко были получены доказательства, что аминная группа карбоксилазы действительно принимает участие в этом процессе.

Учитывая важное значение такого рода данных не только для понимания механизма действия карбоксилазы, но и для обоснования возможности блокирования отдельных структурных групп ферментов в растущих и размножающихся клетках микроорганизмов, нами были проведены опыты по блокированию этого фермента в клетках *Bact. lactis aerogenes*. Эта бактерия, как в свое время было показано Гарденом и Вальполе (<sup>7</sup>), при сбраживании глюкозы образует больше этилового спирта и водорода, чем *Bact. coli*. Поэтому блокирование карбоксилазы могло дать здесь еще более резкие изменения в количественном выходе продуктов сбраживания лактозы, чем это удалось получить в опытах с кишечной палочкой.

Наши опыты ставились на среде Булира или же на снятом молоке с добавлением нитратов или нитритов до концентрации, вызывающей частичное торможение газообразования (0,0024 М) или полное торможение этого процесса (0,0035 М), но без подавления развития данной бактерии. Параллельно с этими солями испытывалось и влияние на ход брожения метиленовой сини, которая добавлялась в среду до концентрации 0,01%.

В опытах с полным учетом всех продуктов сбраживания сахара культивирование бактерии производилось при температуре 28—30° в закрытых сосудах (объемом 1 л), соединенных с газоприемниками. В стерильную среду вносились стерильные растворы нитратов или нитритов. Заражение производилось суточной культурой бактерии, выращенной на среде Булира, в количестве 50 мл на 1 л среды. По окончании опыта производился полный количественный учет всех продуктов сбраживания, включая и полный анализ образовавшегося газа. Опыты продолжались четыре дня и дали результаты, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Влияние нитратов и нитритов на количественные выходы (в процентах) продуктов сбраживания лактозы *Bact. lactis aerogenes*  
(средние данные из двух повторностей)

Названия продуктов сбраживания лактозы	Контроль			+ 0,0035М NaNO <sub>3</sub>			+ 0,0035 М NaNO <sub>2</sub>		
	Штаммы								
	60	30	5	60	30	5	60	30	5
Молочная кислота	53,3	45,0	40,2	45,7	36,5	31,3	36,3	35,2	32,9
Янтарная »	0,67	2,30	1,80	2,2	3,20	4,0	4,2	2,80	3,8
Пировиноградная кислота	0,23	0,53	5,4	16,4	16,2	23,0	14,6	18,2	15,8
Уксусная »	12,1	20,3	19,6	14,6	21,2	19,4	20,7	22,4	23,10
Муравьиная »	0,0	0,0	0,0	15,7	18,8	17,3	18,2	19,7	21,5
Этиловый спирт	14,3	9,70	14,0	0,0	0,0	1,90	0,0	0,0	0,0
Углекислота	18,2	20,0	17,12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Водород	0,25	0,30	0,10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Сумма учтенных продуктов	99,05	98,3	98,3	96,4	95,9	96,9	94,2	98,3	97,1

Определения продуктов сбраживания лактозы производились следующими методами: сахар определялся по Бертрану, молочная кислота — по Фридеману в модификации Инихова, янтарная кислота — по Кунцу, пировиноградная кислота — по Вияланду (йодометрически), летучие кислоты — по Дюкло, этиловый спирт — по Мартену, нитраты и нитриты — колориметрическими методами с помощью фотометра. Результаты опытов показывают, что нитраты и нитриты оказывают однотипное влияние на ход сбраживания лактозы *Bact. lactis aerogenes*. Эта однотипность определяется тем, что нитраты предварительно восстанавливаются в нитриты, которые и являются действительной причиной наблюдаемых изменений. В присутствии определенных концентраций нитрита в среде совсем перестают образовываться углекислота, водород, этиловый спирт, но зато в больших количествах накапливаются муравьиная и пировиноградная кислоты. Очевидно, в присутствии нитрита вместо обычного декарбоксилирования пировиноградной кислоты идет расщепление ее по типу окислительного декарбоксилирования, приводящего к образованию уксусной и муравьиной кислот, которые и накапливаются в субстрате. Это предположение подтверждается и количественными выходами муравьиной кислоты. Они соответствуют углекислоте и водороду. Если в контрольном варианте опыта выходы газов составляют около 17—20% от сброженного сахара, то в вариантах с нитритами газов нет, но зато накапливается муравьиная кислота в количестве, также отвечающем 16—20% от сброженного сахара. Такое изменение в выходе продуктов сбраживания лактозы можно объяснить только тем, что нитриты (как добавленные в среду непосредственно, так и образовавшиеся из нитратов) инактивируют фермент карбоксилазу, разрушая его аминную группу, чему благоприятствует кислая реакция среды, получающаяся за счет накопления в ней органических кислот. Такое предположение хотя и вызывает в начале некоторое сомнение, так как в гетерогенной протоплазме имеются и другие соединения, содержащие аминную группу, однако оно единственно возможное, объясняющее все наблюдаемые изменения. Отсутствие среди продуктов сбраживания углекислоты и этилового спирта



показывает, что карбоксилаза инактивирована, хотя другие ферменты при данных условиях эксперимента и продолжают нормально выполнять свои функции. Микроорганизм при этом хорошо развивается, но вызывает расщепление углевода до соответствующих конечных продуктов без участия карбоксилазы. Из этого следует, что не все соединения, содержащие аминные группы, одинаково подвижны в протоплазме клетки и одинаково легко взаимодействуют с блокирующим веществом. При этом взаимодействии выявляется определенная специфичность, что позволяет блокировать отдельные структурные группы ферментов в условиях развивающейся и жизнедеятельной микробной клетки. Поэтому метод блокировки отдельных

Таблица 2

Влияние нитратов и нитритов на количественные выходы (в процентах) продуктов сбраживания лактозы *Bact. lactis aerogenes*  
(средние данные из двух повторностей)

Название продуктов сбраживания лактозы	Контроль			+0,0035 М NaNO <sub>2</sub>			+0,0035 М NaNO <sub>3</sub>		
	Штаммы								
	30	5	8	30	5	8	30	5	8
Молочная кислота	53,2	62,7	43,0	50,3	56,8	36,6	41,5	53,6	35,8
Пировиноградная кислота	0,64	0,12	1,19	2,34	1,13	1,80	1,4	1,8	0,3
Янтарная "	0,0	0,14	2,18	6,8	3,2	18,16	16,2	12,4	19,6
Уксусная "	12,1	10,20	19,2	20,7	17,6	18,2	17,2	14,8	22,5
Муравьиная "	0,0	0,0	0,0	18,1	17,8	16,2	14,9	15,6	18,8
Этиловый спирт	13,3	10,50	12,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Углекислота	17,5	15,2	18,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Водород	0,3	0,18	0,35	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Сумма учтенных продуктов	98,30	98,74	90,85	90,85	95,5	90,9	91,2	98,2	97,0

структурных групп фермента, широко использованный М. Федоровым <sup>(3)</sup> в исследованиях по раскрытию химизма процесса фиксации атмосферного азота азотобактером, следует признать применимым и для решения ряда других общefизиологических вопросов.

В связи с существенным значением только что изложенных данных, опыт с *Bact. lactis aerogenes* был несколько раз повторен как на среде Булира, так и на снятом молоке. Результаты еще одного из опытов, проводившихся в тех же условиях, но на снятом молоке, приводятся в табл. 2.

Характер изменений в направлении брожения под влиянием нитратов и нитритов и на обрате остался таким же, как и на среде Булира. При концентрации 0,0035 М этих соединений в среде происходит блокировка активной группы фермента карбоксилазы и соответствующее изменение в выходе продуктов сбраживания. Этот факт подтверждают и опыты с добавлением в среду метиленовой сини вместо нитритов. В этом случае карбоксилаза остается активной и углекислота и этиловый спирт образуются примерно в тех же количествах, какие обнаруживаются в контроле, хотя водород и акцептируется метиленовой синью. Результаты опыта с добавлением в среду метиленовой сини приводятся в табл. 3.

Метиленовая синь, акцептируя водород, несколько снижает его выход, но почти не сказывается на продукции углекислоты и этилового спирта. Из этого также следует, что характер действия метиленовой сини на брожение принципиально иной, чем нитратов или нитритов. Последние инактивируют фермент карбоксилазу, а метиленовая синь только акцептирует активный водород, не оказывая никакого влияния на активность карбоксилазы. Об этом же говорят данные по влиянию на ход брожения малых доз нитратов и нитритов. В этом случае газообразование тормозится только частично, но параллельно с ним идет уменьшение выходов этилового спирта и увеличение выходов муравьиной кислоты. При этом количество развивающихся клеток *Bact. lactis aerogenes* почти не отличается от контроля.



Все это вместе взятое с несомненностью показывает, что нитриты в соответствующих дозах действительно вызывают такие изменения в количественных выходах продуктов сбраживания лактозы, которые могут быть

Таблица 3

Влияние метиленовой сини на количественные выходы  
(в процентах) продуктов сбраживания лактозы *Bact. lactis*  
*aerogenes* (среда Булира)

Названия продуктов сбраживания лактозы	Контроль			Метиленовая синь		
	штаммы					
	30	60	5	30	60	5
Молочная кислота	53,3	45,0	40,2	44,3	32,9	38,8
Янтарная "	0,23	0,53	5,4	1,91	0,28	2,9
Пировиноградная кислота	0,67	2,30	1,80	1,34	1,8	1,92
Уксусная "	12,1	20,3	19,60	23,9	20,8	26,2
Муравьиная "	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Этиловый спирт	14,3	9,7	14,0	11,2	18,8	9,7
Углекислота	18,2	20,0	17,12	14,8	12,0	10,3
Водород	0,25	0,3	0,1	0,15	0,14	0,1†
Сумма учтенных продуктов	99,05	98,3	98,3	97,6	86,72	89,93

объяснены только признанием, что они вызвали инактивацию фермента карбоксилазы. Эта инактивация в условиях кислой среды может быть связана только со взаимодействием азотистой кислоты с аминной группой, входящей в состав простетической группы этого фермента, представляющего собою, как известно, тиаминфосфат. Подобное взаимодействие осуществляется в гетерогенной системе живой протоплазмы микроорганизма весьма специфично и указывает на то, что структурные группировки ферментов, принимающие непосредственное участие в соответствующей ферментной реакции, более реактивностноспособны, чем соответствующие группы боковых цепей белковых веществ. Их блокировка осуществима на живых и жизнедеятельных клетках микроорганизмов и может быть широко использована при различного рода физиологических исследованиях.

Московская сельскохозяйственная академия  
им. К. А. Тимирязева

Поступило  
27 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Ф. Войткевич, Микробиология, № 4 (1932). <sup>2</sup> М. Стефенсон, Метаболизм бактерий, ИЛ, 1951. <sup>3</sup> М. В. Федоров, Биологическая фиксация азота атмосферы, 1952. <sup>4</sup> М. В. Федоров, Г. К. Бондаренко, Микробиология, 24, в. 1, 25 (1955). <sup>5</sup> E. Aubel, C. R. Soc. Biol., 128, 45 (1938). <sup>6</sup> D. E. Green, L. Stickland, Biochem. J., 28, 898 (1933). <sup>7</sup> A. Harden, G. Walpole, Proc. Roy. Soc. London, B, 77, 399 (1906). <sup>8</sup> W. Langenbeck, Die organischen Katalysatoren, 1935. <sup>9</sup> M. Stephenson, L. Stickland, Biochem. J., 25, 205 (1931). <sup>10</sup> L. Stickland, Biochem. J., 25, 1543 (1931). <sup>11</sup> E. M. Vos, Deyg. Sci. Abstr., 25, № 8 (1949).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

О. К. ДОБРОЛЮБСКИЙ и А. В. СЛАВВО

**ИЗМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ  
ПРОЦЕССОВ В ВИНОГРАДЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ  
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 VI 1957)

Большое влияние микроэлементов на процессы развития всех организмов может быть объяснено химическими особенностями соответствующих химических соединений. В периодической системе элементов микроэлементы в значительной мере относятся в группе *d*-элементов, т. е. таких, у которых квантовое число последнего присоединяемого электрона есть *d*.

Простые ионы с незаконченным внешним слоем, переходным от 8- к 18-электронному, оказывают активное деформирующее влияние на электронные оболочки компонента. Поэтому возможно весьма разнообразное (как положительное, так и отрицательное) воздействие микроэлементов на биохимические процессы, происходящие в растительном организме.

Например, если рассмотреть химические элементы с порядковыми номерами от 24 до 29: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, то они все могут терять электроны не только с последнего энергетического уровня, но и с незаконченного — предпоследнего. Эти химические элементы проявляют различного рода положительную валентность, особенно в комплексных и внутрикомплексных соединениях, являясь, таким образом, металлокомпонентами разнообразных сложных органических веществ, в частности ферментов.

Зафиксировано множество случаев вхождения и внедрения микроэлементов в состав важнейших органических соединений — ферментов и витаминов. При этом микроэлементы могут резко изменить ту форму, по сравнению с которой они первоначально приняли участие в реакции. Так, если обычно применяются простые соединения  $\text{Co}^{2+}$ , для которых более характерна валентность  $2+$ , то для комплексных более устойчивой является валентность  $3+$ , и переход  $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$  может сопровождаться определенным изменением окислительно-восстановительного потенциала (<sup>1</sup>). Отсюда и столь активное участие микроэлементов в важных окислительно-восстановительных реакциях, от которых зависит жизнедеятельность организма.

В биохимических процессах микроэлементы являются прежде всего коферментами, и их роль отнюдь не сводится к одному ускорению спонтанно идущих химических реакций. Наличие только одного микроэлемента, при отсутствии других, часто может явиться причиной приостановления того или иного процесса. Отсюда ясна необходимость участия в реакциях как бы определенного слаженного ансамбля макро- и микроэлементов с соответствующим взаимным энергетическим действием. Следует учитывать, что микроэлементы могут играть роль не только катализаторов, порождающих тот или иной процесс, но и промоторов, ингибиторов разнообразных реакций, происходящих в организмах.

Разумеется, большое значение имеют радиусы ионов, суммарные потенциалы ионизации, энергия поляризации и ряд других факторов (<sup>2,3</sup>). Некоторыми этими обстоятельствами мы руководствовались при изучении влияния на растения мало изученных микроэлементов: Cr, Co, Ni, Cd.

Эффективность воздействия микроэлементов, повышающих урожай-

ность винограда, улучшающих его качество и сокращающих сроки созревания, что доказано многочисленными опытами (<sup>4</sup>), несомненно связана с определенными изменениями, наблюдающимися в листьях, лозе и ягодах винограда окислительно-восстановительных реакциях. Направленность этих реакций может быть заметно изменена под влиянием некоторых микроэлементов.

В первую очередь микроэлементы способны повлиять на общую окисляемость тканей (определяемую по методу Красинского), характеризующую суммарное количество восстановленных форм в исследуемом объекте. Соответствующие окислительно-восстановительные процессы сопровождаются изменениями в ферментативной деятельности винограда. Среди различных ферментов крайне важны оксидазы, активирующие молекулярный  $O_2$  делающими его способным восстанавливаться в  $H_2O_2$  или  $H_2O$  за счет водорода окисляемого вещества. Повышение активности оксидаз ведет к накоплению тех или иных сахаров, повышает у винограда глюкоацетилсалициловый показатель и, таким образом, ускоряет созревание ягод.

В наших опытах 1956 г., проведенных в Колхозе им. 51 Перекопской дивизии, Одесской обл., на площади 2 га с виноградом сорта Рислинг осуществлялось (по методам, описанным ранее (<sup>4,5</sup>)) некорневое питание растений. К бордосской жидкости (в дальнейшем будет обозначаться  $Cu^{2+}$ ) добавлялся  $ZnSO_4$  в количестве  $5 \cdot 10^{-3}$  г соли на куст, а в других вариантах  $CoSO_4$  или  $Cr_2(SO_4)_3$  в количестве  $5 \cdot 10^{-5}$  г той или иной соли на куст. Контрольные растения опрыскивались одной  $Cu^{2+}$ , причем всюду подобная обработка была осуществлена дважды: 25 VI и 9 VII.

Дозировка микроэлементов, могущих катализировать  $O_2$ , играет весьма существенную роль, и мы применяем большей частью невысокие концентрации солей. Участие малого количества  $O_2$  в реакциях оказывает чаще всего благотворное действие, но для тех же процессов  $O_2$  в больших количествах может оказаться ингибитором.

Из рис. 1 видно, что окисляемость тканей листьев винограда под влиянием микроэлементов  $Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  была на всех этапах развития растений более высокой, чем в случае использования одной  $Cu^{2+}$ . Так, 2 VIII у контрольных растений окисляемость тканей в мл  $N/300 J_2$  составляла 10,3, под влиянием  $Co^{2+}$  12,3, под влиянием  $Cr^{3+}$  11,3. 10 IX эти числа составляли соответственно 7,15; 8,9 и 11,15. Для  $Zn^{2+}$ , кривая которого на рисунке не приведена, наблюдалась аналогичная картина. Окисляемость тканей листьев достигла максимальной величины 2 VIII, а затем постепенно снижалась; для ягод винограда обнаружена примерно та же закономерность.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об усилении определенных окислительно-восстановительных процессов в растительном организме, что приводит к уменьшению количества восстановленных форм.

Эти процессы связаны с изменением активности пероксидаз (<sup>6</sup>), катализирующих окисление разнообразных органических веществ, нитритов и нитридов за счет избыточного кислорода перекисей и окисление диоксиаминовой кислоты за счет молекулярного  $O_2$ . На наш взгляд, пероксидаза винограда окисляет главным образом полифенолы, служащие в качестве промежуточных катализаторов переносчиками водорода с продуктов распада углеводов и белков на образующиеся в растениях перекиси.

Определение активности этого фермента в листьях винограда, как это видно из рис. 2, показало, что активность пероксидазы в различных фенозах бывает более высокой (аналогично и в ягодах), чем у растений, не получавших микроэлементов  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ . Активность фермента вначале повышается, а затем, по мере созревания ягод, приближается к нулю. Полученные результаты согласуются с имеющимися данными (<sup>7</sup>) о снижении пероксидазной активности в листьях яблони по мере их старения. Пероксидазное действие солей  $Cu^{2+}$  проявляется (<sup>8</sup>) уже при разбавлении  $1:10^9$ , а различные микроэлементы могут не только самостоятельно, но и в комбинациях с  $Cu^{2+}$  усилить активность ферментов (<sup>9</sup>).



По-видимому, рассматриваемые микроэлементы участвуют в качестве промежуточных звеньев естественного пероксидазного катализа, образуя многочисленные неустойчивые, внутри-комплексные соединения. Эти соединения должны обладать очень большим окислительно-восстановительным потенциалом, имея окислительные свойства перекисей,

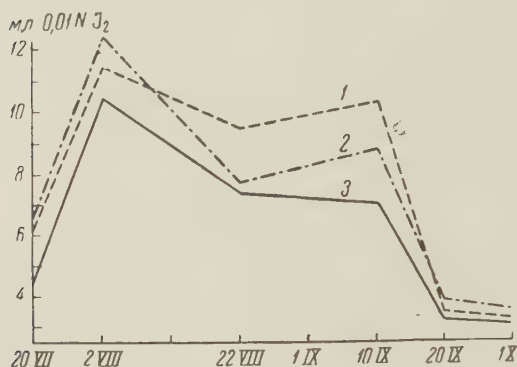


Рис. 1

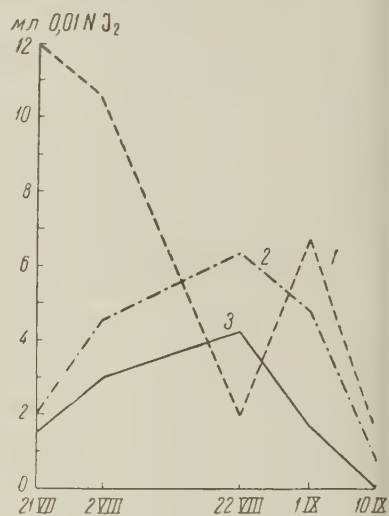


Рис. 2

Рис. 1. Влияние микроэлементов кобальта и хрома на окисляемость тканей листьев винограда. Опрыскивание: 1 —  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ , 2 —  $\text{Cu}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ , 3 —  $\text{Cu}^{2+}$

Рис. 2. Влияние микроэлементов цинка и кобальта на окисляемость пероксидазы в листьях винограда. Опрыскивание: 1 —  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ , 2 —  $\text{Cu}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ , 3 —  $\text{Cu}^{2+}$

и, как указано выше, могут повышать общую окисляемость тканей.

Особое значение для развития винограда имеет изменение активности

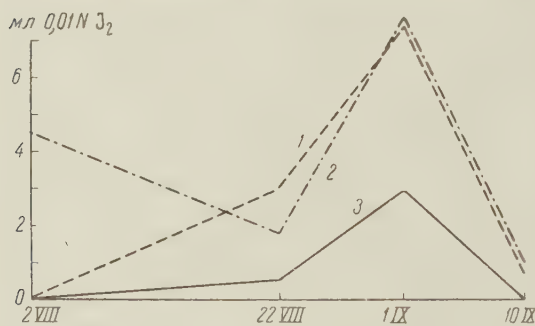


Рис. 3. Влияние микроэлементов цинка и хрома на активность полифенолоксидазы в листьях винограда. Опрыскивание: 1 —  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ , 2 —  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ , 3 —  $\text{Cu}^{2+}$

другого важного фермента — полифенолоксидазы. Дело в том, что виноград большей частью подвергается воздействию больших количеств соединений  $\text{Cu}^{2+}$ , а полифенолоксидаза является  $\text{Cu}$ -содержащим ферментом. На рис. 3 показано влияние микроэлементов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  на активность полифенолоксидазы (микроэлемент  $\text{Co}^{2+}$  воздействует аналогично), причем и в этих случаях наблюдается отмеченная закономерность.

Водород полифенолов, особенно  $n$ -соединений, находится в лабильном, вероятно, в более или менее поляризованном состоянии. Роль полифенолоксидазы состоит главным образом в активировании кислорода, и взаимодействие с молекулярным  $\text{O}_2$  является характерным свойством полифенолоксидазы (6). Полученные нами результаты говорят о сохранении активности этого фермента в листьях (а также ягодах) винограда под воздействием микроэлементов в течение более длительного времени.

Микроэлементы способны воздействовать и на накопление сахаров в ягодах винограда (10, 11). Если перед сбором урожая количество инвертного сахара составляло 18,05%, то под влиянием  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  это количество соответственно возросло до 18,35; 19,0 и 20,0%. Мы установили, что рост сахаристости наблюдается в основном за счет фруктозы, а не за счет глюкозы. Например, в ягодах контрольных кустов количество



фруктозы составляло 8,47%, а в подвергнутых опрыскиванию растворами  $\text{Cr}^{3+}$  10,50% и т. д.; количество же глюкозы в обоих случаях было примерно одинаковым: 9,58 и 9,50%. Глюкоацидометрический показатель, представляющий собой отношение общей сахаристости к титруемой кислотности, также возрос, например, в случае  $\text{Cr}^{3+}$  с 1,55 до 1,90.

Все сказанное свидетельствует об ускорении созревания винограда под влиянием микроэлементов. Некорневое питание растворами, содержащими соли  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , в 1956 г. также заметно повысило урожайность винограда: с 42 ц/га до 66, 72 и 60 ц/га соответственно. Внесение в почву микроудобрений, содержащих серноокислые соли  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (первой 0,5 г, второй и третьей по 0,05 г и последней 0,005 г соли на куст) в известной мере аналогично повлияло на рассматриваемые процессы в винограде сорта Алиготе. Микроудобрения были внесены перед цветением винограда, причем на каждый куст расходовалось 2 л раствора, а под контрольные кусты, как это было описано нами ранее <sup>(4)</sup>, вносилось такое же количество воды. Почва виноградников представляет южный чернозем, по механическому составу — тяжелый, пылеватый суглинок со слабощелочной реакцией среды (рН 7,2—7,3).

Таблица 1

Влияние микроудобрений на некоторые процессы, происходящие в винограде

	Контроль	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
Окисляемость тканей, мл $n/300 \text{ J}_2$	15,5	16,0	16,5	16,0	17,1
« « мл $n/10 \text{ KMnO}_4$	24,4	26,7	28,5	32,0	28,3
Активн. полифенолоксидазы в ягодах	0	1,0	1,25	1,25	0
Глюкоацидометрический показатель	0,75	0,94	0,94	1,09	1,05
Отношение фруктоза : глюкоза	0,54	0,60	0,60	0,62	0,59

Как видно из табл. 1, в которой представлены результаты некоторых анализов, произведенных примерно за 10 дней до сбора винограда, окисляемость тканей (определенная йодометрически и перманганатометрически) под влиянием всех примененных микроэлементов была большей. Активность полифенолоксидазы, которая к этому моменту приближалась к нулю, была все же во всех случаях за исключением варианта с  $\text{Co}^{2+}$  более высокой. Данные, показывающие степень созревания винограда, — глюкоацидометрический показатель и отношение количества фруктозы к количеству глюкозы, — также свидетельствуют о благоприятном воздействии всех указанных микроэлементов. Так, глюкоацидометрический показатель возрос с 0,75 до 0,94 (для  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ) и до 1,09 и 1,05 (соответственно для  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ). Определения веса ягод и урожайности винограда также показали эффективность использования различных микроэлементов. Так, вес 100 ягод под действием  $\text{Co}^{2+}$  возрос с 129,7 до 152,7 г и т. п.

Надо полагать, что микроэлементы могут положительно повлиять и на другие процессы, происходящие в растениях, и послужить важным фактором направленных изменений в развитии организмов.

Одесский сельскохозяйственный институт

Поступило  
4 II 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> О. К. Райс, Электронное строение и химическая связь, ИЛ, 1949. <sup>2</sup> К. Б. Яцинский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951. <sup>3</sup> F. Seitz, The Modern Theory of Solids, N.-Y.—London, 1940. <sup>4</sup> О. К. Добролюбский, Сборн. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине, Изд. АН ЛатвССР, 1956. <sup>5</sup> О. К. Добролюбский, А. В. Славво, ДАН, 106, № 4 (1956). <sup>6</sup> Д. М. Михлин, Биологическое окисление, Изд. АН СССР, 1956. <sup>7</sup> Н. М. Сисакян, Б. А. Рубин, Биохимия, 9, в. 4 (1944). <sup>8</sup> P. Thomas, G. Carpentier, C. R. 173, 1082 (1921). <sup>9</sup> R. N. Kenten, P. J. G. Mann, Biochem. J., 50, 360 (1952); 53, 498 (1953). <sup>10</sup> О. К. Добролюбский, Микроэлементы в сельском хозяйстве, 1956. <sup>11</sup> О. К. Добролюбский, А. В. Славво, ДАН, 100, № 3 (1955); Наука и передовой опыт в сельском хозяйстве, № 9 (1956).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. К. ЕФЕЙКИН

**К ВОПРОСУ О МЕСТЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО И  
ФОТОПЕРИОДИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЙ, ВЫЗЫВАЮЩИХ  
ЦВЕТЕНИЕ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 23 VIII 1957)

Известно, что озимые однолетники, а также двухлетние растения, приспособившиеся к сезонной смене температур и к длинному дню высоких широт, переходят к цветению только после воздействия на них в определенный промежуток времени пониженной температуры, а затем длинного дня. При воздействии указанных факторов внутри этих растений очевидно происходят какие-то биохимические изменения, которые обуславливают переход терминальной меристемы побега от вегетативной к репродуктивной деятельности. К сожалению, о природе внутренних биохимических изменений, приводящих к цветению, мы пока еще почти ничего не знаем, хотя все биологи согласны с тем, что внешним морфологическим изменениям, т. е. образованию цветков предшествуют какие-то биохимические и биофизические изменения внутри растения. Т. Д. Лысенко<sup>(10)</sup> считает, что стадийные изменения, т. е. изменения, вызываемые последовательно воздействием пониженной температуры и длинного дня и приводящие к цветению растений, локализованы в терминальной меристеме побега; они могут передаваться только через деление клеток вновь нарастающим частям растения; через питательные вещества или каким-либо иным способом ранее образовавшимся частям растения они передаваться не могут. Однако за последнее время накопилось много фактов, противоречащих этому основному положению теории стадийного развития растений. В частности, многочисленные опыты с прививкой растений, не подвергшихся термическому и фотопериодическому воздействиям, необходимым для перехода к цветению, на растения, подвергшиеся соответствующим воздействиям, показывают, что привой зацветает под влиянием подвоя. Точно так же подвой, не подвергшийся необходимому термическому и фотопериодическому воздействиям, зацветает под влиянием привоя, получившего соответствующие воздействия (<sup>1, 5, 7-9, 11, 13, 14</sup>) и др.). Следовательно, изменения, вызываемые термическим и фотопериодическим воздействиями, необходимые для перехода к цветению, свободно передаются через питательные соки от подвоя к привою и обратно.

М. Х. Чайлахян<sup>(12, 15)</sup> убедительно доказал, что фотопериодические воздействия воспринимаются органом фотосинтеза — зеленым листом и могут реализоваться в терминальной меристеме любого побега, если этот побег будет питаться за счет листьев, подвергшихся соответствующему фотопериодическому воздействию. Оно может реализоваться в меристеме терминальной почки главного побега, если эта почка сохраняется; оно может также реализоваться в меристеме терминальной почки базального бокового побега, если удалена верхушка главного побега; наконец, оно может реализоваться и в терминальной меристеме привитого побега или в меристеме какой-либо почки подвоя под влиянием привоя.

Вопрос о месте локализации так называемых яровизационных процессов, т. е. процессов, вызываемых действием пониженной температуры и необходимых для перехода к цветению, также подвергался исследованию со стороны отдельных авторов (<sup>11, 14, 15</sup>). В настоящей статье изложены результаты опытов, предпринятых нами к дальнейшей разработке этого вопроса. Для опытов была взята кормовая свекла. 20 III было высажено в вегетационные сосуды 8 корнеплодов, перезимовавших в овощехранилище. После образования розетки листьев и начала роста цветоносного побега (9 V) верхушки корнеплодов были срезаны. При этом на корнеплодах оставлялось по 3—4 самых крайних листа розетки. Путем систематического удаления почек, возникающих по бокам корнеплода и в пазухах оставленных листьев, было вызвано образование адвентивных почек на срезе. Всего на 5 корнеплодах из 8 возникло 18 адвентивных побегов. Вначале эти побеги образовали небольшое утолщение наподобие корнеплода, но вскоре на них выросли цветоносные стебли, и 12 VII они приступили к цветению.

На рис. 1 представлен один из опытных корнеплодов с 6 образовавшимися на нем адвентивными почками. Растения до установления устойчивой теплой погоды находились в помещении, а затем были вынесены на площадку.

Результаты опыта показывают, что процессы, вызываемые действием пониженной температуры и необходимые для перехода к цветению, не локализованы в верхушечной точке роста стебля. Этим окончательно подтверждается неоднократно высказывавшееся нами (<sup>2-6</sup>) положение о том, что переход растений от вегетации к репродукции зависит не от узко локальных изменений терминальной меристемы побега, а от состояния растительного организма в целом. Меристема же в зависимости от этого состояния может образовывать любой из возможных органов растения.

В заключение приношу благодарность Т. С. Баталовой за помощь, оказанную при проведении настоящей работы.



Рис. 1

Чувашский сельскохозяйственный институт  
Чебоксары

Поступило  
20 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Авакян, *Агробиология*, 2 (1950). <sup>2</sup> А. К. Ефейкин, *ДАН*, 28, № 5 (1940).
- <sup>3</sup> А. К. Ефейкин, *ДАН*, 56, № 6 (1947). <sup>4</sup> А. К. Ефейкин, *ДАН*, 56, № 7 (1947).
- <sup>5</sup> А. К. Ефейкин, *ДАН*, 59, № 9 (1948). <sup>6</sup> А. К. Ефейкин, *Бот. журн.*, 42, № 3 (1957).
- <sup>7</sup> С. Я. Краевой, *ДАН*, 60, № 5 (1948). <sup>8</sup> Н. П. Кренке, *Теория циклического старения и омоложения растений*, М., 1940. <sup>9</sup> С. А. Кружилин, *З. М. Шведская*, *ДАН*, 98, № 3 (1954).
- <sup>10</sup> Т. Д. Лысенко, *Теоретические основы яровизации*, М., 1937.
- <sup>11</sup> G. Melchers, *Biol. Zbl.*, 57, 568 (1937). <sup>12</sup> М. Х. Чайлахян, *Гормональная теория развития растений*, М., 1937. <sup>13</sup> М. Х. Чайлахян, *Усп. совр. биол.*, 15, 1 (1942).
- <sup>14</sup> М. Х. Чайлахян, *Физиол. раст.*, 2, 3 (1955). <sup>15</sup> М. Х. Чайлахян, *Бот. журн.*, 41, 4 (1956).



ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Б. П. ПЛЕШКОВ, Ш. ИВАНКО и Г. В. АНТОНОВА

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПИТАНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНЫХ  
АМИНОКИСЛОТ В ЛИСТЬЯХ ФАСОЛИ**

(Представлено академиком А. И. Опариным 17 VII 1957)

Условия минерального питания, изменяя интенсивность и направленность процессов обмена веществ в растениях, могут приводить к существенным изменениям содержания свободных аминокислот в отдельных органах растений.

Рядом опытов показано, что недостаток отдельных элементов питания вызывает снижение интенсивности синтеза белков и приводит к накоплению свободных аминокислот в растениях (<sup>1-4</sup>). Повышение содержания свободных аминокислот в растениях наблюдалось при недостаточном питании растений серой (<sup>5</sup>), кальцием, магнием и бором (<sup>6</sup>), калием (<sup>7</sup>), цинком, медью, марганцем и железом (<sup>8, 9</sup>), при лучших условиях азотного питания (<sup>10</sup>) и при избытке хлора (<sup>11</sup>). Недостаточное питание растений молибденом вызвало снижение содержания свободных аминокислот в растениях (<sup>8, 9</sup>).

В наших опытах была сделана попытка проследить изменение содержания свободных аминокислот в листьях фасоли при выращивании растений на фоне различных уровней питания азотом, фосфором и калием.

**Методика.** Фасоль сорта Триумф лучильный выращивалась в течение 1 мес. в почвенно-песчаных культурах (300 г стерилизованной подзолистой почвы + 3700 г песка на сосуд) на измененной смеси Гельригеля (вариант NPK) на смеси без внесения фосфора или калия (вариант НК и NP) или с внесением  $\frac{1}{10}$  N (вариант PK).

Для анализов использовались 3-й, 4-й и 5-й листья растений. Аминокислоты экстрагировались из листьев несколькими порциями 80% спирта до исчезновения реакции с нингидрином. Спиртовой экстракт выпаривался на водяной бане при 60°, осадок растворялся в 80% спирте, раствор фильтровался, выпаривался досуха, и аминокислоты растворялись в 1 мл воды, подкисленной HCl.

Количественное определение аминокислот проводилось методом хроматографии на бумаге с использованием растворителя *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 1). Бумага № 2 Ленинградской фабрики. На бумагу наносилось по 0,0086 — 0,0258 мл раствора аминокислот, что соответствовало 60,2 — 180,6 мг сырого веса листьев. Для лучшего разделения аминокислот растворитель пропусклся 4—5 раз; при определениях аланина, тирозина и триптофана кроме многократного пропускания растворителя хроматограммы ставились на вытекание на 24 часа, а при определениях цистина, лизина, гистидина, аспарагина, аргинина, глутамина, аспарагиновой кислоты, серина, глицина, глутаминовой кислоты и треонина растворитель пропусклся через бумагу в течение 3 суток. Идентификация аминокислот проводилась при помощи метчиков. После проявления хроматограммы обрабатывались 0,5% раствором нингидрина в ацетоне, а через 24 часа — раствором азотнокислой меди в ацетоне.

Окрашенные пятна аминокислот вырезались, мелко нарезались ножницами, и краситель экстрагировался 7 мл метилового спирта в течение не-



скольких часов. Оптическая плотность растворов измерялась против контро-  
ля на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром.

Содержание аминокислот в пробах вычисляли по соответствующим ка-  
либровочным графикам.

При построении калибровочных графиков стандартные растворы каж-  
дой аминокислоты хроматографировались в тех же условиях, что и испы-  
туемые растворы и точно так же подготавливались к фотометрированию.  
Представленные данные являются средними из 8 параллельных определений.

В связи с плохим разделением аспарагиновой  
кислоты, серина и глицина, а также метионина  
и валина, лейцина и изолейцина, калибровочные  
графики и расчеты первых трех аминокислот  
строились на допущении, что все три аминокис-  
лоты присутствуют в экстрактах в равных коли-  
чествах; метионин + валин рассчитывались по  
валину, лейцин + изолейцин — по лейцину.

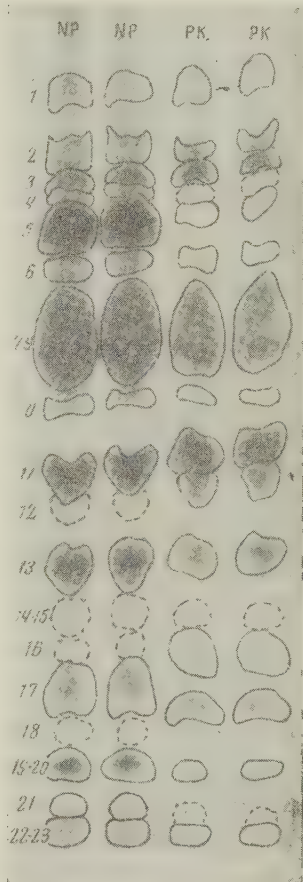
Общее содержание  $\alpha$ -аминоазота определялось  
по Ван-Сляйку.

**Результаты.** Данные определений  
содержания аминного азота в листьях фасоли  
всех вариантов опыта оказались следующими  
в миллиграммах азота на 1 г сырого веса):

Вариант	N, мг
NPK	0,586
PK	0,353
NK	0,622
NP	0,839

Из этих данных следует, что при недостатке  
азота (вариант PK) общее содержание аминного  
N в листьях почти в 1,5 раза ниже по сравнению  
с растениями варианта NPK, а при недостатке  
фосфора и калия (варианты NK и NP) — более или  
менее резко повышено. Незначительное повыше-

Рис. 1. 1 — цистин, 2 — лизин, 3 — гистидин, 4 — аспарагин,  
5 — аргинин, 6 — глутамин, 7—9 — аспарагиновая кислота  
+ серин + глицин, 10 — аминокислота X, 11 — глюта-  
миновая кислота, 12 — треонин, 13 —  $\alpha$ -аланин, 14—15—  
 $\beta$ -аланин + пролин, 16 — тирозин, 17 — триптофан, 18—  
аминокислота X, 19—20 — метионин + валин, 21 — фе-  
нилаланин, 22—23 — лейцин + изолейцин



ние содержания аминного азота при недостатке фосфора следует объяс-  
нить слабой степенью фосфорного голодания растений.

При хроматографических определениях в листьях фасоли были обнару-  
жены цистин, лизин, гистидин, аспарагин, аргинин, глутамин, аспарагино-  
вая кислота, серин, глицин, глютаминовая кислота, треонин,  $\alpha$ -аланин,  
 $\beta$ -аланин, пролин, тирозин, триптофан, валин, метионин, фенилаланин,  
лейцин, изолейцин и две неидентифицированных аминокислоты ( $R_f \sim 0,3$  и  
 $\sim 0,6$ ).

На рис. 1 представлена фотография хроматограмм экстрактов листьев  
двух наиболее резко различающихся по содержанию аминокислот вариантов  
опыта — NP и PK — с нанесением по 0,0129 мл раствора, что соответствует  
90,3 мг сырого веса листьев. Хроматограммы проявлялись путем четырех-  
кратного пропускания растворителя, но без вытекания, в связи с чем разде-  
ление аминокислот с низким  $R_f$  было недостаточно удовлетворительным.

Результаты определений количественного содержания этих аминокислот  
представлены в табл. 1. При нормальных условиях питания (вариант NPK)

в наибольшем количестве в листьях растений найдены аргинин, аспарагиновая кислота, серин, глицин, глютаминовая кислота,  $\alpha$ -аланин, триптофан и валин. Содержание в растениях цистина, лизина, аспарагина, глютамина, пролина,  $\beta$ -аланина, метионина и фенилаланина было очень низким.

При недостатке фосфора и, особенно, калия, когда в листьях растений имело место торможение синтеза белков, содержание свободных аминокислот

Таблица 1

Содержание свободных аминокислот в листьях  
фасоли ( $\gamma$  на 1 г сырого веса)

Аминокислота	В а р и а н т			
	НРК	РК	НК	НР
Цистин	следы	следы	следы	следы
Лизин	следы	следы	следы	следы
Гистидин	67,5	71,4	66,4	77,5
Аспарагин	следы	следы	следы	следы
Аргинин	297,9	50,9	294,6	764,1
Глютамин	следы	следы	следы	следы
Аспарагиновая кислота + серин + глицин	1092,0	620,2	1238,0	1358,5
Аминокислота X	следы	?	следы	следы
Глютаминовая кислота	438,5	256,8	441,0	303,6
Треонин	55,1	81,4	33,3	57,3
$\alpha$ -Аланин	298,8	124,0	197,0	230,4
$\beta$ -Аланин	44,3	0,0	35,4	44,0
Пролин	следы	?	?	следы
Тирозин	88,6	365,4	99,7	121,8
Триптофан	739,8	502,2	918,0	793,5
Аминокислота X	следы	0,0	следы	следы
Валин + метионин	254,1	135,4	323,9	328,1
Фенилаланин	46,4	7,7	45,3	46,4
Лейцин + изолейцин	105,8	57,6	67,6	108,3
Сумма аминокислот	3528,8	2273,0	3760,2	4233,5

\* Знак ? означает полное, возможно, отсутствие аминокислоты.

азот для синтеза других аминокислот, необходимых для новообразования белковых молекул. Наряду со снижением содержания ряда аминокислот при недостатке азота имеет место заметное повышение содержания тирозина и треонина, однако причины этого нам не ясны.

При изменении условий питания наиболее резко меняется содержание в листьях аргинина. При недостатке азота содержание его снижается в 6 раз, а при недостатке калия, когда имеет место снижение интенсивности синтеза белков,— повышается более чем в 2,5 раза. Следует предположить, что аргинин

генин  $\text{H}_2\text{N} - \text{C} - \overset{\text{NH}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}} - (\text{CH}_2)_3 - \overset{\text{NH}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}} - \text{CH} - \text{COOH}$ , который содержит 32,2% N, т. е. значительно больше любой другой аминокислоты, может, наряду с амидами — аспарагином и глютамином, служить соединением, в виде которого связывается избыток азота, поступающего в растения и не используемого для синтеза белков. При азотном голодании большая часть аргинина в растениях распадается, и его азот служит для построения других аминокислот, а затем и белков. Распад аргинина в растениях может происходить через орнитиновый цикл с образованием мочевины (<sup>12</sup>); а последняя под действием уреазы дает аммиак, который используется для синтеза новых аминокислот.

Выражаем благодарность П. В. Кугеневу и М. Н. Медведевой за цен-

ные советы, которые были нами учтены при количественном определении аминокислот.

Московская сельскохозяйственная академия  
им. К. А. Тимирязева

Поступило  
15 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. А. Сабинин, Физиологические основы питания растений, Изд. АН СССР, 1955. <sup>2</sup> А. Г. Шестаков, Б. П. Плешков, ДАН, 98, № 1 (1954). <sup>3</sup> А. Г. Шестаков, Б. П. Плешков, Изв. ТСХА, № 3 (1955). <sup>4</sup> Ж. А. Медведев, Сборн. Питание растений и удобрение, М., 1954, стр. 42. <sup>5</sup> S. A. Eaton, Plant Physiol., 27, № 4, (1952). <sup>6</sup> R. A. Steinberg, J. D. Bowling, J. E. McMurtrey, Plant Physiol., 25, № 2 (1950). <sup>7</sup> F. J. Richards, R. G. Coleman, Nature, 170, № 4324 (1952); Ann. Bot. (N. S.), 17, № 1 (1954). <sup>8</sup> E. J. Hewitt, E. W. Fones, A. H. Williams, Nature, 163, № 4148 (1949). <sup>9</sup> J. W. Possingham, Austral. J. Biol. Sci., 9, № 4 (1956). <sup>10</sup> В. П. Дадыкин, Г. С. Игумнова, Физиол. раст., 3, в. 5 (1956). <sup>11</sup> S. Noboru, M. Akira, J. Sci. Soil. and Manure, Japan, 27, № 6 (1956). <sup>12</sup> В. Л. Кротович, Основы биохимии растений, 1956.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Н. ТАЛИЕВА и Л. Н. АНДРЕЕВ

**О ДЕЙСТВИИ ФАКТОРОВ РОСТА (БАКТЕРИАЛЬНЫХ ВИТАМИНОВ)  
НА ПРОРАСТАНИЕ СПОР БУРОЙ И ЖЕЛТОЙ РЖАВЧИНЫ  
ПШЕНИЦЫ**

(Представлено академиком Н. В. Цициным 13 VIII 1957)

Потребность спор фитопатогенных грибов при прорастании в витаминах еще мало изучена. Работами целого ряда авторов (<sup>1-5</sup>) установлена зависимость между содержанием в растении веществ группы биос и его поражаемостью фитопатогенными организмами. Считается также установленным положительное действие веществ группы биос на вегетативный рост целого ряда фитопатогенных организмов, в том числе и грибов. Однако отчетливые данные о том, что споры грибов при прорастании нуждаются в источниках витаминов в настоящее время отсутствуют.

Считают, что прорастание большинства спор грибов стимулируется рядом питательных веществ, в том числе и веществ тканей растений-хозяев (<sup>6,7</sup>), но прорастание спор облигатных паразитов происходит независимо от них (<sup>8-10</sup>). В то же время некоторые авторы (<sup>11,12</sup>) нацело отрицают какое-либо положительное действие витаминов (из числа известных) на прорастание спор грибов.

Однако, поскольку прорастание спор является, по существу, первой стадией роста гриба, то можно ожидать, что факторы, влияющие на вегетативный рост гриба, могут оказать действие и на прорастание спор. Так, например, Риан (<sup>13</sup>) показал, что ряд аминокислот, необходимых для нормального развития *Neurospora*, благоприятно сказываются на прорастании спор этого гриба.

В настоящей работе мы пытались выяснить значение бактериальных витаминов в процессе прорастания уредоспор желтой (*Puccinia glumarum* (Schm.) Erikss. and Henn) и бурой (*Puccinia triticina* Erikss.) ржавчины пшеницы — в связи с тем, что была установлена зависимость между поражаемостью пшеницы этими видами ржавчины и содержанием в ней биотина, тиамина и пантотеновой кислоты (<sup>14</sup>).

Уредоспоры ржавчины проращивались методом открытых капель на предметных стеклах, помещавшихся в чашки Петри на увлажненную фильтровальную бумагу. Интенсивность прорастания спор выражалась в процентах и устанавливалась путем подсчета проросших и непроросших уредоспор. Результаты опытов учитывались через различные промежутки времени. В опытах изучалось действие витаминов В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, С, биотина, фолиевой, никотиновой и парааминобензойной кислот в различных концентрациях.

Споры желтой ржавчины во всех опытах показали очень низкую интенсивность прорастания в контроле (порядка 10—20%). Отнести это за счет неблагоприятного действия температуры, поскольку споры *Puccinia glumarum* очень лабильны относительно этого фактора, не представлялось возможным, — проращивание велось при температуре 18—19°. Пытаясь найти объяснение этому факту, мы испытали влияние густоты споровой



суспензии на интенсивность прорастания спор гриба. Оказалось, что взятая нами суспензия была оптимальной; в суспензии с большим количеством спор прорастание совсем отсутствовало, а менее густая суспензия представляла некоторые неудобства при подсчете процента прорастания.

Отсутствие прорастания при обилии уредоспор в капле наблюдалось также и у бурой ржавчины пшеницы — экологически гораздо более пластичного вида. То же самое отмечал и Ярвуд <sup>(15)</sup> для спор *Uromyces fabae*. Причина этого, как нам кажется, заключается в том, что споры при набухании выделяют продукты жизнедеятельности, которые тормозят их же прорастание. В это же обстоятельство, очевидно, упираются все попытки осуществить искусственную культуру этих грибов. Кроме того, может иметь место также и конкуренция за ограниченное количество кислорода.

Проведенные нами опыты показали стимулирующее действие на прорастание уредоспор желтой ржавчины растворов биотина в концентрации 0,5  $\gamma$ /мл, тиамин 0,1  $\gamma$ /мл и фолиевой кислоты в концентрации 0,01  $\gamma$ /мл. Интенсивность прорастания спор в растворе биотина указанной концентрации повысилась до 81%, в тиамина — до 67% и в фолиевой кислоте — до 80%.

Интенсивность прорастания спор бурой ржавчины в контроле была выше, чем у желтой ржавчины (45—50%). По отношению к спорам этого вида ржавчины стимулирующим действием опять-таки обладает биотин в концентрации 0,5  $\gamma$ /мл (интенсивность прорастания спор 95%), тиамин 0,5  $\gamma$ /мл (интенсивность прорастания спор 77%) и фолиевая кислота 0,1  $\gamma$ /мл (интенсивность прорастания спор 78%).

Все остальные витамины в испытанных нами концентрациях ( $B_2$  и C в концентрации 0,5; 5 и 50  $\gamma$ /мл; никотиновая кислота в концентрации 0,0005; 0,001, 0,005; 0,01; 0,05 и 0,1  $\gamma$ /мл; парааминобензойная кислота в концентрации 0,00001; 0,0001 и 0,001  $\gamma$ /мл) не оказали влияния на прорастание спор ни желтой, ни бурой ржавчины.

Концентрации растворов биотина, тиамин и фолиевой кислоты выше оптимальных вызвали у обоих видов ржавчины характерные изменения ростковых трубок. Последние были четковидно утолщены и образовали многочисленные анастомозы между собой, что, согласно Бовери и Гиллермон <sup>(16)</sup>, следует рассматривать как реакцию на неблагоприятные условия среды. Оптимальные концентрации витаминов увеличивали интенсивность прорастания спор ржавчины, содействовали более быстрому росту ростковых трубок, но не оказывали никакого влияния на время прорастания. Как показали опыты, споры желтой ржавчины начинают прорастать в контроле и в растворах витаминов через 40—55 мин., споры бурой ржавчины — через 25—30 мин.

Следует отметить, что под влиянием факторов роста ростковые трубки спор обоих видов ржавчины приобретали гораздо более мощное развитие, чем в контроле, отличаясь обильным ветвлением и большей длиной. Возможно, что это может иметь значение при проникновении гриба внутрь растения-хозяина, осуществляемого через устьичные отверстия, поскольку увеличивается поверхность соприкосновения гриба с растением.

Подводя итог всему вышеизложенному, следует отметить, что бактериальные витамины вызывают массовое прорастание спор ржавчины, которые, очевидно, обладают различной жизнеспособностью. В контроле, наоборот, по-видимому, происходит прорастание наиболее активных, жизнеспособных спор, максимально использующих все ресурсы среды. Под влиянием выделяемых ими продуктов жизнедеятельности остальные споры гибнут, не имея возможности прорасти. Об этом говорит то обстоятельство, что процент проросших спор в контроле остается без изменения в течение всего времени, изменяется лишь до известного предела длина ростковых трубок спор.

Таким образом, на примере контроля можно представить взаимоотношения паразита и устойчивого растения, в случае действия витаминов —

схему взаимоотношений паразита и восприимчивого растения. Наличие такого рода веществ дополнительного питания, как бактериальные витамины, косвенно создают возможность биологической конкуренции микроорганизмов.

Главный ботанический сад  
Академии наук СССР

Поступило  
10 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Т. Сухоруков, Э. Х. Гербер, Г. П. Барабанова, Н. А. Бородин, Уч. зап. Саратовск. унив., **10**, в. 1 (1933). <sup>2</sup> А. Р. Вернер, Е. Г. Клиг, Тр. Комиссии по ирригации АН СССР, в. 3, 1934. <sup>3</sup> А. И. Опарин, О. И. Купленская, Тр. Майской сессии АН СССР, 1935, Изд. АН СССР, 1936. <sup>4</sup> В. Ф. Купревич, Физиология больного растения, Изд. АН СССР, 1947. <sup>5</sup> К. Т. Сухоруков, Физиология иммунитета растений, Изд. АН СССР, 1952. <sup>6</sup> W. Brown, Ann. Bot., **30**, 399 (1916). <sup>7</sup> W. Brown, Ann. Bot., **36**, № 41 (1922). <sup>8</sup> B. M. Duggar, Bot. Gaz., **31**, 38 (1901). <sup>9</sup> W. C. Broadfoot, Phytopathol., **16**, 951 (1926). <sup>10</sup> Л. И. Курсанов, Микология, М., 1940. <sup>11</sup> E. B. Mains, D. Thompson, Phytopathol., **18**, 150 (1928). <sup>12</sup> G. K. Mandels, A. B. Norton, Quartermaster Gen. Lab., Microbiol. ser., Res. Rep., **11**, (1948). <sup>13</sup> F. J. Ryan, Am. J. Bot., **35**, 497 (1948). <sup>14</sup> В. В. Филиппов, Л. Н. Андреев, ДАН, **116**, № 5 (1957). <sup>15</sup> C. E. Jarword, Proc. Nat. Acad. Sci., USA, **40**, № 6 (1954). <sup>16</sup> J. Beauverie, A. Guillermond, Zbl. f. Bact., Abt. 2, **10** (1903).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Х. ЧАЙЛАХЯН

**ВЛИЯНИЕ ГИББЕРЕЛЛИНОВ НА РОСТ И ЦВЕТЕНИЕ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 6 IX 1957)

Исследования выделений грибка *Gibberella fusicum*, встречающегося на растениях риса и вызывающего болезнь «дурных побегов», или «бака-тае», привели к установлению новой группы веществ, обладающих высокой физиологической активностью — гиббереллинов<sup>(1)</sup>. В настоящее время известны три гиббереллина:  $A_1 - C_{19}H_{24}O_6$ ,  $A_2 - C_{19}H_{26}O_6$  и  $A_3$ , или гибберелловая кислота,  $-C_{19}H_{22}O_3$ . Все они представляют собой органические кислоты, хорошо растворимые в воде, и получают в чистом виде путем культивирования грибка на питательной смеси и последующего отделения гиббереллинов на хроматографической колонке.

Гиббереллины сильно влияют на процессы роста и формирования растений, и по своему действию отличаются от ауксинов и близких к ним синтетических соединений.

Специфической особенностью в физиологическом действии гиббереллинов является их влияние на цветение растений. Впервые Ланг<sup>(5, 6)</sup> обнаружил, что сеянцы первого года жизни двухлетника — белены (*Hyoscyamus niger*) — при обработке их смесью гиббереллина  $A_1$  и гибберелловой кислоты в теплой оранжерее в условиях длинного дня не только образовали стрелки, но цвели и плодоносили. Равным образом под влиянием гиббереллинов цвели сеянцы моркови, тогда как сеянцы репы, петрушки, свеклы и капусты образовали стрелки<sup>(7, 9)</sup>. В опытах ряда авторов<sup>(2-4, 7, 8, 11)</sup> было показано, что растения длиннодневных видов — бриофиллума (*Bryophyllum crenatum*), борщевика (*Lapsana communis*), *Samolus parviflorus*, *Crepis tectorum* и салата (*Lactuca sativa*) — зацветают в условиях короткого дня, когда контрольные растения остаются в вегетативном состоянии. Растения же короткодневных видов, — дурни-ника (*Xanthium pennsylvanicum*), сои Билокси (*Soja hispida*) и каланхоэ (*Kalanchoe blossfeldiana*) — в условиях длинного дня под влиянием гиббереллинов к цветению не переходят.

В течение вегетационного сезона 1957 г. нами при участии Л. П. Хло-денковой и Т. Н. Константиновой проводились опыты по влиянию гиббереллина  $A_3$ , или гибберелловой кислоты, на рост и цветение различных растений\*. В качестве опытных объектов были взяты растения длинно-дневных и короткодневных видов: 1) табак Сильвестрис (*Nicotiana glauca*), 2) рудбекия (*Rudbeckia bicolor*), 3) фасоль декоративная (*Phaseolus multi-*



Рис. 1. Влияние гиббереллина на формирование и рост стебля у табака Сильвестрис в условиях короткого дня. Слева растение в течение 2 мес. ежедневно получало по одной капле раствора гиббереллина, — всего 600 мкг; образовался крупный стебель, на котором 24 VIII появились бутоны, впоследствии распустившиеся в цветы. Справа — контрольное растение в фазе розетки. Фото 13 VIII 1957 г.

\* Препарат гиббереллина был получен нами от проф. А. Ланга (США, Лос-Анжелос), которому автор выражает большую благодарность.



florus), 4) овес Победа (*Avena sativa*) — длиннодневные виды; 5) табак Мамонт (*Nicotiana tabacum*), 6) перилла красная (*Perilla pampkinsensis*), 7) соя харбинская (*Soja hispida*), 8) просо японское (*Panicum miliaceum*) — короткодневные виды; 9) рапс озимый (*Brassica napus*, var. *oleifera*). Растения длиннодневных видов выращивались с весны в оранжерее и затем в вегетационном домике в условиях короткого дня, и растения короткодневных видов и озимого рапса — в условиях длинного дня и при температуре, исключающей возможность яровизации растений. С начала опыта половина растений каждого вида помещалась в условия короткого дня, другая половина — в условия длинного дня.

Таблица 1

Влияние гиббереллина на рост и цветение растений  
Опыт от 6 VI 1957 г.

Растение	Длина дня*	Количество гиббереллина, $\mu\text{г}$ **	Высота растения на 7 VII (для табаков на 24 VIII), см	Бутонизация	Цветение	Фаза развития на 1 IX
Длиннодневные виды						
Табак Сильвестрис	Д	450	133	11 VII	23 VII	Созревание
	Д	контр.	99	15 VII	28 VII	Созревание
	К	600	94	24 VIII	—	Бутонизация
Рудбекия	К	контр.	розетка	—	—	Вегет. рост
	Д	300	127	26 VI	14 VII	Созревание
	Д	контр.	45	6 VII	18 VII	Созревание
	К	500	128	24 VII	2 VIII	Цветение
	К	контр.	розетка	—	—	Вегет. рост
Короткодневные виды						
Табак Мамонт	Д	600	173	—	—	Вегет. рост
	Д	контр.	72	—	—	Вегет. рост
	К	450	137	23 VII	12 VIII	Созревание
	К	контр.	64	21 VII	3 VIII	Созревание
Перилла красная	Д	350	77	—	—	Растения убраны 31 VII в фазе вегет. роста
	Д	контр.	48	—	—	
	К	300	84	24 VI	10 VII	Растения убраны 31 VII в фазе созревания семян
	К	контр.	56	24 VI	11 VII	

\* Д — длинный день, К — короткий день.

\*\* Количество гиббереллина равняется числу капель  $\times 10 \mu\text{г}$ .

В наших опытах гиббереллин применялся в концентрации 0,02%, т. е. 200 мг/л, и вводился в растения по каплям; если в 1 мл содержалось 0,2 мг, то в одной капле 0,01 мг. Каждое опытное растение получало ежедневно одну каплю. В специальном опыте было установлено, что нанесение капли на верхушку растения периллы или в центральную часть розетки рудбекии дает значительно больший эффект, чем нанесение капли на лист. Поэтому в последующих опытах капля раствора гиббереллина у опытных растений и капля воды у контрольных растений наносилась на верхушку или в центральную часть розетки растения. В течение вегетационного сезона было проведено два опыта с рудбекией, периллой и табаками, начатых 6 VI и 3 VII, и один опыт с фасолью, соей, овсом, просом и озимым рапсом, начатый 3 VII.

Результаты первого опыта, суммированные в табл. 1 (средние из 3-кратной повторности), показывают, что под влиянием гиббереллина рост всех растений в высоту значительно усиливался. В отношении зацветания наблюдалось различие между длиннодневными и короткодневными видами — растения табака Сильвестрис и рудбекии под влиянием гиббереллина на коротком дне образовали крупные стебли и цветочные органы, тогда как контр-



рольные растения остались в фазе розетки (рис. 1); растения табака Мамонт и периллы красной на длинном дне под влиянием гиббереллина к цветению не перешли, а остались в фазе вегетативного роста. В условиях благоприятной длины дня у табака Сильвестрис и рудбекии наблюдалось ускорение, а у табака Мамонт задержка бутонизации и цветения.

Результаты второго опыта также показали, что под влиянием гиббереллина рост всех испытанных растений значительно усиливался как на длинном, так и на коротком дне. В условиях благоприятной длины дня при

Таблица 2  
Влияние гиббереллина на рост и цветение растений  
Опыт от 3 VII 1957 г.

Растение	Длина дня*	Количество гиббереллина, $\mu$ **	Высота растения на 6 VIII (для фасоли и сои на 15 VII), см	Бутонизация	Цветение	Фаза развития на 1 IX
Длиннодневные виды						
Табак Сильвестрис	К	300	30	—	—	Стеблевание
	К	контр.	розетка	—	—	Вегет. рост.
Рудбекия	К	450	52	1 VIII	18 VIII	Цветение
	К	контр.	розетка	—	—	Вегет. рост
Фасоль	К	200	46	—	26 VII	Цветение
	К	контр.	37	—	—	Вегет. рост
Овес	К	300	114	—	—	Стеблевание
	К	контр.	51	—	—	Стеблевание
Короткодневные виды						
Табак Мамонт	Д	300	76	—	—	Вегет. рост
	Д	контр.	20	—	—	Вегет. рост
Перилла красная	Д	300	112	—	—	Вегет. рост
	Д	контр.	77	—	—	Вегет. рост
Соя	Д	300	64	—	30 VII	Растения убраны в
	Д	контр.	41	—	30 VII	фазе созревания
Просо	Д	300	192	—	18 VIII	Созревание
	Д	контр.	135	—	21 VIII	Созревание
Озимые формы						
Рапс озимый	Д	1800	50	18 VIII	22 VIII***	Цветение
	Д	контр.	розетка	—	—	Вегет. рост
	К	1800	5	—	—	Стрелкование
	К	контр.	розетка	—	—	Вегет. рост

\* Д — длинный день, К — короткий день.  
 \*\* Количество гиббереллина равняется числу капель  $\times$  10  $\mu$ г.  
 \*\*\* Начало цветения.

воздействию гиббереллином цветение табака Сильвестрис, рудбекии и фасоли несколько ускорялось, табака Мамонт задерживалось, а цветение овса, проса, сои и периллы существенно не изменилось.

В табл. 2 приводятся данные по влиянию гиббереллина на рост и цветение всех этих видов (средние из 3—4-кратной повторности) в условиях неблагоприятной длины дня, а также озимого рапса на длинном и коротком дне. Из табл. 2 видно, что табак Сильвестрис и рудбекия на коротком дне образовали крупные стебли, причем растения рудбекии начали цвести (рис. 2); зацвели также растения фасоли, а растения овса образовали высокие стебли. Контрольные растения остались в фазе вегетативного роста.

Как и в первом опыте, растения короткодневных видов — табака Мамонт и периллы красной — в условиях длинного дня под влия-

янием гиббереллина не зацвели; растения сои и проса цвели поздно и примерно одновременно, как обработанные гиббереллином, так и контрольные. Растения озимого рапса и в условиях, исключающих действие пониженных яровизирующих температур, под влиянием гиббереллина на корот-



Рис. 2. Влияние гиббереллина на цветение рудбекии в условиях короткого дня. 1 — растение в течение 45 дней ежедневно получало по одной капле раствора гиббереллина, — всего 450 мкг; образовался крупный стебель с сильно развитыми нижними горизонтальными и верхними побегами, растение цветет; 2 — контрольное растение в фазе розетки. Фото 28 VIII 1957 г.

Рис. 3. Влияние гиббереллина на цветение озимого рапса без яровизации в условиях длинного дня. 1 — растение в течение 20 дней ежедневно получало по одной капле и в течение 32 дней по 5 капель раствора гиббереллина, — всего 1800 мкг; образовался стебель, растение цветет; 2 — контрольное растение в фазе розетки. Фото 28 VIII 1957 г.

ком дне образовали стрелки, а на длинном дне зацвели (рис. 3). Приведенные в настоящей работе результаты, а также данные других авторов позволяют сделать следующие выводы: 1. Длиннодневные виды в своем подавляющем большинстве под влиянием гиббереллинов в условиях короткого дня образуют стебли, цветут и плодоносят. 2. Озимые формы и семена двухлетников в условиях, исключающих яровизирующее воздействие пониженных температур, под влиянием гиббереллинов стрелкуют, цветут и плодоносят. 3. Короткодневные виды под влиянием гиббереллинов в условиях длинного дня не способны цвести и плодоносить.

Из этих выводов вытекает, что гиббереллины не являются веществами общего характера, влияющими на зацветание всех растений. Можно предполагать, что это вещества, которые у длиннодневных видов и озимых форм вызывают цепь реакций, ведущих к образованию веществ, общих, одинаково необходимых для цветения длиннодневных и короткодневных видов — типа флоригена, наличие которого в растениях было предсказано уже давно (<sup>1</sup>). Весьма вероятно, что у короткодневных видов цепь реакций, ведущих к образованию веществ типа флоригена, вызывается веществами, отличающимися от гиббереллинов.

Институт физиологии растений  
им. К. А. Тимирязева  
Академии наук СССР

Поступило  
5 IX 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Х. Чайлахян, Гормональная теория развития растений, Изд. АН СССР, 1937. <sup>2</sup> R. Bünsow, R. Harder, Naturwiss., H. 20, 479 (1956). <sup>3</sup> R. Bünsow, R. Harder, Naturwiss., H. 22, 527 (1956). <sup>4</sup> R. Harder, R. Bünsow, Naturwiss., H. 23, 544 (1956). <sup>5</sup> A. Lang, Naturwiss., H. 11, 257 (1956). <sup>6</sup> A. Lang, Naturwiss., H. 12, 284 (1956). <sup>7</sup> A. Lang, Naturwiss., H. 23, 544 (1956). <sup>8</sup> F. Lona, Nuovo Giorn. Bot. Ital., 63 (1), 61 (1956). <sup>9</sup> P. C. Marth, W. V. Audia, J. W. Mitchell, Bot. Gaz., 118, 106 (1956). <sup>10</sup> B. B. Stowe, T. Yamaki, Ann. Rev. Plant. Physiol., 8, 181 (1957). <sup>11</sup> S. H. Wittwer, M. I. Bucovac, H. M. Sell, L. S. Weller, Plant Physiol., 32, № 1, 39 (1957).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. И. ЧЕКУЛАЕВА

**СКОРОСТЬ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ  
УЧАСТКОВ КОЖНОГО ЭПИТЕЛИЯ**

*(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 12 IX 1957)*

Рядом исследований было показано, что в процессе ороговения эпителиальных клеток происходит накопление в них серусодержащих белков ( $1^{1-2}$ ). Беланже ( $3$ ), изучая методом авторадииографии распределение радиометионина и цистина у новорожденных крыс, обнаружил в волосах и толще эпителиального пласта накопление и закономерное перемещение  $S^{35}$ , совпадающее с направлением дифференцировки. Этот факт позволил предположить, что скорость перемещения соответствует скорости физиологической регенерации.

Различные участки кожного эпителия отличаются толщиной рогового и орогового слоев, следовательно и скорость смены рогового слоя отдельных участков не одинакова ( $4$ ). Представило интерес изучить методом авторадииографии скорость физиологической регенерации различных участков эпителия, отличающихся по своему строению (эпителия подошвы, спины и роговицы).

Опыты проводились на взрослых крысах, которым подкожно вводился раствор метионина, меченного  $S^{35}$  из расчета  $0,5 \mu\text{Ci/g}$ . Через 1, 4, 6, 12, 24 часа и 2, 3, 5, 10 суток животные забивались, материал фиксировался в жидкости Карнуа.

Изучение распределения включений радиоактивной серы проводилось методом авторадииографии на жидкой эмульсии типа Р, выпускаемой Научно-исследовательским кинофотоинститутом.

Эмульсия на все срезы наносилась одновременно, что давало возможность при сопоставлении полученных автографов пренебречь периодом полураспада исследуемого изотопа. При длительных экспозициях (25 суток) получались контрастные автографы, которые по интенсивности потемнения эмульсии давали возможность выявить общую картину распределения  $S^{35}$ . В случае коротких экспозиций (1, 3 и 5 суток) получали следовые автографы, которые окрашивались гемалаун-эозином и эозин-азуром II и заключались в канадский бальзам. На следовых автографах устанавливалось распределение треков и производился подсчет их на квадрат, площадь которого равна  $100 \mu^2$ . Вычислялось среднее из подсчета 100 квадратов.

Многослойный плоский эпителий подошвы покрыт толстым роговым слоем. Толщина эпителиального пласта различна и зависит от глубины вдающихся в него соединительнотканых сосочков, варьируя от  $160-170 \mu$  между сосочками до  $80-90 \mu$  на их вершине. Ростковый слой состоит из базального (1 ряд клеток высотой  $10-12 \mu$ ) и шиповатого ( $6-7$  рядов клеток, общая толщина которых  $20-50 \mu$ ); зернистый слой состоит из  $4-5$  рядов клеток, толщиной  $15-25 \mu$ , над ним расположены слои: блестящий ( $6 \mu$ ) и роговой (от  $50$  до  $120 \mu$ ).

В клетках базального и шиповатого слоев наблюдаются митозы; в клетках последнего встречаются и амитозы.



Изучая на контрастных автографах скорость включения и распределения  $S^{35}$  у животных, забитых через 1 час после введения радиометионина, мы обнаружили наиболее интенсивное почернение фотоэмульсии над слоем шиповатых клеток, меньшее — над базальным, еще меньшее над зернистым и совсем ничтожное над роговым. Это указывает на наличие различной интенсивности белкового обмена в этих слоях. По прошествии суток интенсивность включения несколько нарастает без изменения характера распределения изотопа. У животных, забитых через 5 дней, наибольшая интенсивность включения  $S^{35}$  наблюдается в зернистом и роговом слоях. Роговой слой в это время на  $2/3$  заполнен треками радиоактивной серы. Скорость перемещения радиоактивного вещества в разных местах кожи подошвы различна. Так, на 10 день после введения радиометионина встречаются участки эпителия с толщиной рогового слоя в 105—126  $\mu$ , целиком заполненные треками  $S^{35}$ , и места со значительно меньшей толщиной (77—84  $\mu$ ), где в поверхностных роговых чешуйках изотоп не обнаружен. Количественный учет интенсивности включения  $S^{35}$ , произведенный путем подсчета треков в различных слоях эпителия подошвы, приведен в табл. 1

Таблица 1

Число треков  $S^{35}$  над эпителием подошвы при подсчете автографов суточной экспозиции

Время нахождения $S^{35}$ в организме	Слой					
	базальный	шиповатый	зернистый	роговой		
				1-й участок	2-й участок	3-й участок
1 час	0,73	1,25	0,21	0,11	0,04	0,01
24 часа	0,80	1,16	0,28	0,18	0,04	0,02
2 суток	0,83	1,22	0,25	0,13	0,02	0,02
5 "	0,87	1,58	1,65	1,81	2,28	0,05
10 "	0,27	0,44	0,44	0,49	1,21	2,14

Роговой слой условно разделен на три участка: 1-й — расположенный непосредственно над зернистым слоем, 2-й — в середине и 3-й — на его поверхности.

Как видно из табл. 1, распределение треков в эпителии подошвы совпадает с описанным включением  $S^{35}$  на контрастных автографах. Роговой слой, состоящий из мертвых клеток в ранние сроки (1—24 часа) не включает  $S^{35}$  (рис. 1а). Небольшое количество треков в нем можно объяснить лишь «разлетом» электронов. У животных, забитых через 5 и 10 суток после введения радиометионина, наиболее интенсивное накопление его наблюдается в роговом слое (рис. 1б и в). Это объясняется перемещением клеток, включающих  $S^{35}$ , из шиповатого и зернистого слоев в роговой. Увеличение количества радиоактивной серы в роговом слое можно объяснить уменьшением размеров клеток и гибелью ядра, происходящими при ороговении. Вследствии этого увеличивается число клеточных элементов на подсчитываемую площадь.

Эпителий кожи спины, обладающий волосным покровом, по своему строению отличается от эпителия кожи подошвы. Он состоит из четырех слоев клеток общей толщиной 30—40  $\mu$ . Базальный слой толщиной 10  $\mu$  об-

Рис. 1. Микрофотография следового автографа среза эпителия кожи подошвы белых крыс, забитых через 24 часа (а), 5 суток (б), 10 суток (в) после введения радиометионина

Рис. 2. Следовой автограф среза эпителия кожи спины белой крысы через 1 сутки (а) и 3 суток (б) после введения метионина

Рис. 3. Следовой автограф среза эпителия роговицы белой крысы через 24 часа (а) и через 2 суток (б) после введения метионина

Экспозиция во всех случаях (рис. 1—4) 5 суток. Увеличение везде 225 ×



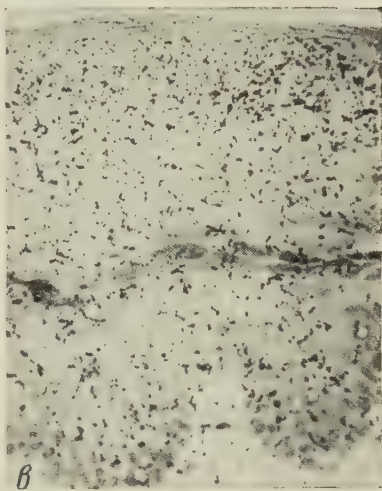


Рис. 1

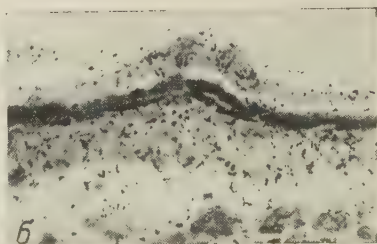
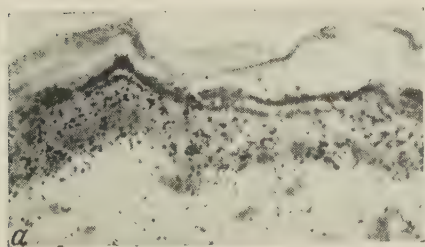


Рис. 2

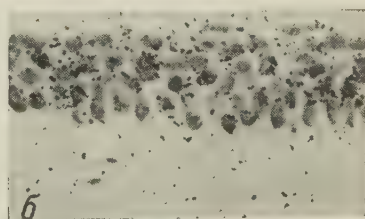
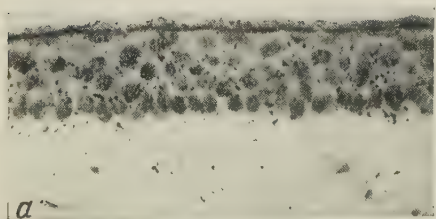


Рис. 3



разован клетками различной формы. Выше расположен шиповатый слой, состоящий из одного—двух рядов сильно уплощенных клеток, толщина этого слоя равна 10  $\mu$ . Над ним находится зернистый слой в 8  $\mu$ , состоящий из трех рядов клеток, и роговой, толщина которого колеблется от 10 до 15  $\mu$  в зависимости от сдвигивания верхних слоев роговых чешуй. Митозы наблюдаются только в базальном слое.

У животных, забитых через 1 час после введения радиометионина, происходит незначительное включение  $S^{35}$  во все слои эпителия, кроме рогового. Однако характер распределения изотопа тот же, что и в эпителии подошвы. Наибольшее включение наблюдается в клетках шиповатого слоя, почти в два раз меньше в базальных и незначительное количество в зернистых (табл. 2 и рис. 2). Через 1 сутки после введения изотопа характер распределения  $S^{35}$  в эпителии сохраняется прежним, только значительно увеличивается количество треков в каждом слое. По прошествии 2 суток изменяется характер распределения радиоактивной серы: в зернистом и роговом слоях увеличивается интенсивность включения  $S^{35}$ . На 3 сутки наибольшее количество радиоактивной серы перемещается в ороговевающий и роговой слои.

Эпителий роговицы толщиной 35—40  $\mu$  состоит из пяти—шести слоев клеток, в которых различают: базальные — высокопризматической

формы, средние — несколько вытянутые в горизонтальном направлении, поверхностные — сильно уплощенные клетки. Включение радиоактивной серы в эпителий роговицы, который по своей дифференцировке и физиологической регенерации отличается от эпителиев кожи спины и подошвы, происходит по-иному: через час наибольшее включение  $S^{35}$  наблюдается в клетках базального слоя, в слоях, расположенных выше, оно постепенно уменьшается (рис. 3а).

Через сутки интенсивность включения  $S^{35}$  нарастает, а через 2 суток изменяется и характер ее распределения. Это изменение состоит в том, что все слои эпителия содержат  $S^{35}$  приблизительно в одинаковом количестве (рис. 3б, табл. 3).

Сопоставляя полученные данные нужно отметить, что интенсивность включения  $S^{35}$  в исследованных эпителиях различна. Так, у животных, забитых через час после введения радиометионина, при подсчете на автографах суточной экспозиции базальный слой подошвы содержит 0,73, кожи

спины 0,37, роговицы 0,12 треков. Если сравнить скорость перемещения  $S^{35}$  в роговом слое эпителия спины и подошвы, то она оказывается различной. Роговой слой эпителия спины, толщиной на срезах 10  $\mu$ , заполняется треками в течение 3 суток, т. е. смена его происходит с интенсивностью 3,3  $\mu$  в сутки. В эпителии подошвы роговой слой толщиной 50—120  $\mu$  заполняется треками за 10 дней, т. е. смена его выражается в среднем 9,33  $\mu$  в сутки.

Таблица 2

Число треков  $S^{35}$  над эпителием кожи спины при подсчете автографов суточной экспозиции

Время нахождения $S^{35}$ в организме	Слой			
	базальный	шиповатый	зернистый	роговой
1 час	0,37	0,66	0,09	0,02
24 часа	0,94	1,8	0,2	0,09
2 суток	1,14	1,62	1,13	0,25
3 "	1,21	2,02	2,07	1,74

Таблица 3

Число треков  $S^{35}$  над эпителием роговицы при подсчете автографов 5-суточной экспозиции \*

Время нахождения $S^{35}$ в организме	Слой		
	базальный	средний	поверхностный
1 час	0,54	0,46	0,29
1 сутки	2,71	2,04	0,8
2 суток	2,69	3,1	2,74

\* Учитывая незначительное включение  $S^{35}$  в эпителий роговицы на автографах 24-часовой экспозиции для подсчета количества треков была взята 5-суточная экспозиция.

спины 0,37, роговицы 0,12 треков. Если сравнить скорость перемещения  $S^{35}$  в роговом слое эпителия спины и подошвы, то она оказывается различной. Роговой слой эпителия спины, толщиной на срезах 10  $\mu$ , заполняется треками в течение 3 суток, т. е. смена его происходит с интенсивностью 3,3  $\mu$  в сутки. В эпителии подошвы роговой слой толщиной 50—120  $\mu$  заполняется треками за 10 дней, т. е. смена его выражается в среднем 9,33  $\mu$  в сутки.

Особенностью распределения  $S^{35}$  в ороговевающих эпителиях является избирательное накопление серы перед началом ороговения в клетках шиповатого слоя. В неороговевающем эпителии роговицы распределение  $S^{35}$  отражает только белковый обмен, который зависит от физиологической активности клеток. И в этом случае, прослеживая изменение в распределении  $S^{35}$  во времени, можно определить скорость смены поверхностных клеток. Накопление большого количества радиосеры через 2 суток после введения метионина в поверхностных клетках эпителия роговицы объясняется по-видимому, перемещением сюда клеток средних слоев, содержащих достаточное количество  $S^{35}$ . Исходя из этого следует считать, что два слоя поверхностных клеток роговицы сменяются за двое суток.

Институт экспериментальной медицины  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
7 IX 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. Пирс, Гистохимия, 1956.    <sup>2</sup> А. Л. Падучева, Тез. докл. на Всесоюзн. научно-техн. конфер. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, М., 1957, стр. 203.    <sup>3</sup> L. F. Belanger, Anat. Rec., **124**, 3, 555 (1956).    <sup>4</sup> Л. Н. Жинкин, Тез. докл. на Всесоюзн. научно-техн. конфер. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, М., 1957, стр. 176.



Г. Н. КАССИЛЬ и Э. А. МАТЛИНА

## АДРЕНАЛИН И АДРЕНАЛИНОПОДОБНЫЕ ВЕЩЕСТВА В КРОВИ ПРИ БОЛЕВОМ СИНДРОМЕ

(Представлено академиком А. И. Опариным 17 VII 1957)

Неоднократно высказывались предположения, что ощущение боли возникает вследствие появления и накопления в тканях особых химических веществ, раздражающих нервные окончания. К числу гуморальных возбудителей боли относятся в первую очередь гистамин, являющийся, по мнению ряда исследователей, специфическим передатчиком болевого ощущения<sup>(1,2)</sup>.

Действительно, литературные и собственные (Г. Н. Кассиль и И. Л. Вайсфельд) данные показывают, что при различных заболеваниях нервной системы, сопровождающихся болевым синдромом, уровень свободного гистамина в крови повышается.

Однако экспериментальное изучение гуморального механизма болевого ощущения показывает, что гистамин не является единственным химическим веществом, вызывающим боль.

Большинство авторов приходит к заключению, что непосредственной причиной местной боли является гипоксия, возникающая вследствие изменения кровотока, нарушения тканевого дыхания, понижения парциального давления кислорода в крови и т. д. Все эти процессы, протекающие под контролем центральных и периферических отделов нервной системы, связаны с определенными сдвигами в химическом составе и биологических свойствах крови и тканевой жидкости.

Как известно, ощущение боли сопровождается возбуждением симпатикоадреналового аппарата и повышенным поступлением в кровь симпатикомиметических веществ.

Если в настоящее время почти полностью расшифрована природа парасимпатических медиаторов, то вопрос о химическом строении медиаторов симпатического ряда в значительной степени остается неясным.

По мнению большинства авторов, симпатические реакции в организме протекают при участии адреналина и различных продуктов его превращения. Еще в 1933 г. Бакк<sup>(3)</sup> высказал предположение, что симпатин I, вызывающий торможение функций, является адреналином, а симпатин E, возбуждающий, стимулирующий функции, — норадреналином. А. М. Утевский<sup>(4)</sup> приходит к выводу, что симпатины представляют сложную систему адреналина и норадреналина, а также промежуточных продуктов их «хиноидного» обмена. Значение адреналина и норадреналина в симпатической медиации подробно освещено в работах Эйлера<sup>(5)</sup>.

Изучая гуморальные сдвиги при заболеваниях нервной системы, сопровождающихся болевым синдромом, мы<sup>(6)</sup> имели возможность убедиться, что они сопровождаются значительным повышением симпатической активности крови. Представляло интерес более подробно изучить обмен адреналина и адреналиноподобных веществ при болевом синдроме.

**Методика.** Содержание адреналина (А) и адреналиноподобных веществ (АПВ) в цельной крови определялось по методу Шоу, модифици-

рованному А. М. Утевским для определения дегидроформ в присутствии аскорбиновой кислоты. Конечное колориметрирование производилось на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 630 мμ.

Определения проводились в кислой и щелочной среде. В кислой среде определяются обратимовосстановленные АПВ, в состав которых может входить свободный А и неидентифицированные АПВ (хромогены). При определении в щелочной среде увеличение интенсивности окраски вдвое (или больше) указывает на то, что в исследуемом комплексе адреналиноподобных веществ содержится восстановленный А и отсутствуют хромогены. Отношение величин, полученных при колориметрировании в щелочной среде, к величинам, полученным в кислой среде, является коэффициентом специфичности (КСп). Его цифровое значение характеризует соотношение свободного А и хромогенов в комплексе АПВ. При КСп, равном или превышающем 2, в комплексе содержится восстановленный А и отсутствуют хромогены. При КСп, равном или ниже 1, восстановленный А отсутствует и определяются хромогены. Если КСп превышает 1 и ниже 2, в исследуемом субстрате содержатся как восстановленный А, так и хромогены, об относительном количестве которых можно судить по величине КСп.

При добавлении аскорбиновой кислоты дополнительно определяются дегидроформы АПВ (дегидроадреналин и дегидрохромогены). Количество их устанавливается по разности между величинами, полученными в кислой среде при добавлении аскорбиновой кислоты и в ее отсутствие.

На основании числовых величин, полученных при определении различных фракций АПВ высчитывается содержание суммарного адреналина (СА), т. е. арифметическая сумма АПВ и их дегидроформ. Отношение дегидроформ к СА составляет дегидроадреналиновый коэффициент (ДАК).

Работа проводилась на базе нервного отделения больницы им С. П. Боткина. Под наблюдением находились больные с явлениями выраженного болевого синдрома. Основная группа испытуемых состояла из лиц, страдающих радикулитами различной локализации (ишиалгии, плекситы, невралгии тройничного нерва, корешковые боли, преимущественно односторонние). Часть испытуемых предъявляла жалобы на стойкие головные боли, вызванные сосудистыми расстройствами, арахноидитами, вегетативно-эндокринными нарушениями.

Кровь бралась натошак из срединной вены руки. В значительной части исследований содержание АПВ определялось в крови, взятой из двух рук для выявления гуморальных асимметрий, связанных с односторонним болевым синдромом.

Контрольную группу составили практически здоровые добровольцы — сотрудники клиники и лаборатории. В ряде случаев мы имели возможность исследовать больных в динамике развития болевого синдрома (на высоте болей, в процессе их ослабления и снятия).

Необходимо отметить, что цифры, приводимые различными авторами, как советскими, так и зарубежными, неоднозначны и нередко противоречивы. Это зависит, по-видимому, от применяемой методики, ее модификаций и чистоты реактивов.

**Результаты.** Обследование 19 здоровых испытуемых показало, что в норме уровень СА колеблется в пределах 4,2—10,8 γ % и в среднем равен 8,3 γ %. У 13 испытуемых КСп ≤ 1, что говорит о наличии в крови здоровых людей неидентифицированных АПВ (хромогенов) и отсутствии свободного А; у одного испытуемого КСп был равен 1,3 и у четырех 1,1—1,2.

Анализ данных, полученных при обследовании 27 больных с болевым синдромом, показывает, что при болях имеет место повышение уровня СА в крови до 18,1 γ %. Средний уровень его равен по этой группе 10,4 γ %. В двух случаях КСп превышал 2, что говорит о наличии свободного А; у 12 испытуемых КСп превышал 1, причем у шести из них он был равен 1,6—1,8. Таким образом, при болевом синдроме соотношение между А и

АПВ в крови сдвигается в сторону преобладания восстановленного адриналина.

Дегидроформы АПВ в крови больных с болевым синдромом обнаруживаются значительно чаще, чем в крови здоровых. Если в контрольной группе дегидроформы определились у 9 испытуемых из 19, то при болевом синдроме — у 20 из 27. На увеличенное содержание дегидроформ при болевом синдроме указывают также более высокие величины ДАК (0,067 — в норме, 0,151 — при болях). Полученные данные показывают, что болевой синдром сопровождается нарастанием в крови восстановленных и обратимо-окисленных форм АПВ, что и приводит к общему увеличению СА.

При улучшении состояния больного (ослабление и прекращение болей) уровень СА обычно снижается. У 10 из 12 больных при улучшении клинического состояния цифры СА снизились, в основном за счет уменьшения восстановленных АПВ. Лишь в двух случаях после проведенного курса лечения и улучшения состояния больных было отмечено нарастание СА в крови. Однако через некоторый промежуток времени после лечения у этих испытуемых боли возобновились.

Следующий раздел нашей работы был посвящен выявлению гуморальных асимметрий при наличии односторонних болей. С этой целью у 23 испытуемых определялось содержание АПВ в крови, взятой из обеих рук. Как показали наши данные, полученные при обследовании трех здоровых лиц даже при отсутствии болей имеет место несоответствие в содержании АПВ в крови правой и левой половин тела. Это проявляется преимущественно в различном КСп, неодинаковом содержании восстановленных АПВ и дегидроформ и частично в уровне СА. Однако при наличии односторонних болей гуморальные асимметрии выражены значительно более отчетливо и отличаются характерными особенностями.

У 17 испытуемых из 23 содержание СА было выше на стороне, где находится болевой очаг («болевая» сторона), у одного различие отсутствовало, и у пятерых содержание СА было выше на «здоровой» стороне. Среднее содержание СА на «болевой» стороне было равно  $10,4 \gamma\%$  ( $m \pm 0,55$ ), на «здоровой» стороне —  $8,3 \gamma\%$  ( $m = \pm 0,47$ ). У 12 из 23 испытуемых содержание АПВ (А + хромогены) на «болевой» стороне было выше, чем на «здоровой». У 13 из 23 КСп был выше на «болевой» стороне, что указывает на относительно более высокое содержание восстановленного А на стороне, где находится болевой очаг. У 13 из 23 испытуемых на «болевой» стороне определялись в большем количестве дегидроформы, вследствие чего ДАК на «болевой» стороне был равен 0,185, а на «здоровой» 0,13. Таким образом, можно считать установленным, что при односторонних болях на «болевой» стороне (даже в тех случаях, когда очаг поражения находится в отдалении от места взятия крови) уровень СА выше, чем на «здоровой», что является следствием накопления восстановленных и обратимо окисленных форм АПВ.

**З а к л ю ч е н и е.** Суммируя полученные данные, можно сделать четыре основных вывода. При заболеваниях, ведущим признаком которых является болевой синдром, имеет место следующее: 1) уровень СА в крови повышается, 2) чаще, чем у здоровых обнаруживаются дегидроформы и нарастает КСп, 3) выявляется асимметрия в содержании АПВ с более высоким уровнем СА на стороне болевого очага («болевой» стороне), 4) улучшение клинического состояния больных с болевым синдромом сопровождается уменьшением СА в крови.

Повышенная секреция А при острой экспериментальной боли отмечена многими авторами. Кеннон (?) приписывает ей компенсаторное и защитное значение при нарушениях целостности организма, связанных с ощущением боли.

Как показывают результаты наших исследований, при патологической боли, наблюдаемой в клинической практике, КСп повышается, что указывает на относительное нарастание восстановленного А в комплексе АПВ. Одновременно увеличивается содержание хромогенов, к которым, по-ви-



димому, относится и норадреналин. Несомненное накопление дегидроформ при болевом синдроме можно рассматривать как следствие нарушения окислительно-восстановительных процессов в пораженных органах и тканях. Можно предположить, что высокий уровень СА в крови при болевом синдроме является следствием не только усиленной деятельности хромаффинной ткани, но зависит также от выделения АПВ элементами возбужденной (перевозбужденной) симпатической нервной системы. В пользу этого говорит наличие асимметрии в содержании СА и его различных фракций, а также уровня симпатинов в крови при односторонних болях. Данные, полученные в нашей лаборатории <sup>(6)</sup>, показывают, что плазма крови вызывает положительный ино- и хронотропный эффект на изолированном сердце лягушки в малых разведениях (1 : 15 и 1 : 150) при КСп  $\leq$  1. Когда КСп приближается к 2 (или превышает это значение), положительный ино- и хронотропный эффект наблюдается в высоких разведениях (1 : 1500 и 1 : 4500).

Асимметрии, возникающие, по-видимому, вследствие иррадиации болей и имеющие рефлекторный характер, связаны также с процессами неравномерного окисления, разрушения и связывания различных фракций адреналина тканями, пораженными патологическим процессом. Увеличение уровня СА, наряду с повышением симпатической активности крови, является не только защитным приспособлением организма, как предполагает Кеннон, но способствует вследствие сужения сосудов уменьшению кровообращения, ослаблению тканевого обмена, изменению окислительно-восстановительных процессов, что в совокупности с другими нарушениями физико-химического состояния тканей (изменение рН, нарастание гистамина и гистаминаподобных веществ, увеличение проницаемости сосудистой стенки <sup>(8)</sup>, накопление воды в межклеточных пространствах и т. д.) вызывает добавочное раздражение нервных окончаний и усиление болевого синдрома.

При этом, как показали наши предшествующие исследования <sup>(6)</sup>, имеет место одновременное накопление в крови парасимпатикомиметических веществ, в частности ацетилхолина, что в данном случае является вторичной (компенсаторной) реакцией организма и способствует восстановлению нарушенного равновесия. Поэтому при лечении болевого синдрома, обусловленного или сопровождающегося нарастанием уровня АПВ в крови (например, при головных болях сосудистого происхождения, симпато-глиях, спастических сокращениях сосудов и т. д.), показано назначение симпатолитических веществ (эрготамина, аминазина и др.), способствующих в этих случаях ослаблению или полному снятию болевого синдрома.

Группа члена-корреспондента АН СССР Н. И. Гращенкова  
при Отделении биологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
11 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Кассиль, Победа над болью, М., 1950. <sup>2</sup> С. Д. Балаховский, Природа, 10, 23 (1956). <sup>3</sup> L. M. Basq, Arch. Intern. de Physiol., 36, 167 (1933). <sup>4</sup> А. М. Утевский, Усп. биол. хим., 1, 423 (1950). <sup>5</sup> U. P. Euler, Noradrenaline, 1956. <sup>6</sup> Г. Н. Кассиль, Э. И. Гинцбург, Э. А. Матлина, Р. А. Рабинович, Тр. конфер. по нейро-гумор. регуляции, Л., 1956. <sup>7</sup> В. Кеннон, Физиология эмоций, М., 1927. <sup>8</sup> И. Л. Вайсфельд, Г. Н. Кассиль, ДАН, 109, № 5, 1057 (1956).



В. В. КОЗЛОВ

## ВЛИЯНИЕ ПРИВИТОЙ ОПУХОЛИ НА РЕАКТИВНОСТЬ ТКАНЕЙ И НА УРОВЕНЬ МИТОТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ОРГАНИЗМЕ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 15 VIII 1957)

Изучая зависимость клеточного деления в нормальной ткани и ткани злокачественной опухоли от физиологического состояния организма, и в первую очередь его нервной системы (возбуждения и угнетения), мы неоднократно имели возможность наблюдать, что организм здоровых животных и животных с опухолью реагирует на внешние воздействия не одинаково<sup>(1-3)</sup>.

При общем возбуждении животных с подкожно привитой опухолью митотическая активность, например, в эпителии роговицы изменялась в меньшей степени, чем в эпителии здоровых животных.

Наблюдения проводились на мышах. Животным одного возраста и пола прививалась подкожно карцинома Эрлиха (I серия). Когда опухоли достигали достаточных размеров (на 20—30 день после прививки), часть животных подвергалась возбуждению в течение различного времени (от 30 мин. до 4 час.) путем механического раздражения их периодическим легким пощипыванием пинцетом или отдельными довольно редкими импульсами слабого электрического тока (10—15 в) в специальной камере. Цепь замыкалась на 3—5 сек. приблизительно через такие же интервалы. При длительных периодах возбуждения (2—4 часа) интервалы между отдельными импульсами значительно удлинялись, доходя до нескольких минут.

Следует отметить, что применявшееся напряжение электрического тока было минимальным, которое вызывало двигательную реакцию у животных, и в этом смысле может считаться пороговым.

Другая часть мышей в каждом опыте не возбуждалась и служила контролем. Как подопытные, так и контрольные животные забивались одновременно — сразу же после раздражения первых.

О реактивности организма судили по степени изменений, происходящих в тканях, в частности по степени торможения процессов клеточного деления при возбуждении животного.

Исследовался многослойный эпителий роговиц, из которых готовились тотальные препараты.

Интенсивность деления определялась путем учета митозов на постоянной площади препарата. Просматривалось 200 полей зрения (по 100 в каждой роговице животного).

Во II серии опытов для подобных экспериментов использовались мыши здоровые, которым опухоль не прививалась. Часть из них также раздражалась, другая — была контролем.

Результаты сопоставления степени снижения митотической активности в различных опытах I серии и в опытах II серии представлены в табл. 1, где в каждом случае митотическая активность эпителия животных контрольной группы принята за 100%.

Из табл. 1 видно, что во всех приведенных случаях реактивное торможение процесса клеточного деления в эпителии здоровых мышей было зна-



чительно более выраженным, чем у животных с опухолью при тех же условиях воздействия на организм.

Подобная закономерность наблюдалась одинаково как при болевом, механическом, так и электрическом способе возбуждения. В эпителии здоровых мышей степень падения интенсивности клеточного деления достигала 91—93%, т. е. процессы деления были задержаны почти полностью, встречались лишь единичные митозы (7—9% по отношению к контролю). У раковых животных такого глубокого подавления митотической активности никогда не наблюдалось. Число митозов, оставшихся у них после раздражения, как правило, было в несколько раз больше, чем у здоровых. Аналогичные результаты были получены и в других наших опытах.

Таблица 1

Различная степень снижения интенсивности клеточного деления в эпителии здоровых и раковых животных при возбуждении (митотическая активность контрольных животных в каждом опыте принята за 100%)

Длительность раздражения	Животные здоровые		Животные с опухолью	
	число	митотическая активность после раздражения, % к контролю	число	митотическая активность после раздражения, % к контролю
60 мин.	7	9	4 6	21 18
90 мин.	6	7		
2 часа	4	9	10	31
3 часа	2*	11	4	36
4 часа	7	7	3	38
4 часа	2*	7	4	40

\* Животные, которым прививка производилась, но опухоль не развивалась.

Следует также отметить, что в тех случаях, когда опухоль не развивалась, интенсивность процессов деления при раздражении падала также резко, как и у здоровых мышей, которым опухоль не прививалась (табл. 1).

Таким образом, реактивность раковых животных, реактивность их нормальной ткани была снижена, рефлекторное торможение процессов деления проявлялось в меньшей степени, чем у животных без опухоли.

Пониженная реактивность раковых мышей обнаруживается и в условиях стимуляции клеточного деления, например, дополнительным освещением животных (4).

При раковом заболевании, следовательно, на воздействия внешней среды организм реагирует слабее.

На изменения реактивности при раке указывают и некоторые клинические данные. Исследованиями В. С. Шевелевой и Е. В. Смирновой (5) было установлено, что при раке желудка понижена реактивность организма на введение адреналина. П. К. Булатовым и М. В. Еременко отмечены нарушения кожно-электрических реакций (6).

Наши исследования показывают снижение реактивности организма при раке на примере рефлекторных изменений в процессах клеточного деления.

Снижение реактивности животных и человека при развитии злокачественного новообразования, очевидно, следует рассматривать как проявление тех изменений в функциональных отправлениях нервной системы, которые наблюдаются при раковой болезни (7,8).

В связи с полученными нами данными по влиянию опухоли на реактивность представлял интерес еще один вопрос — не отражается ли наличие

злокачественной опухоли в организме на самих процессах деления в здоровых тканях?

Некоторые данные по этому вопросу нами уже сообщались <sup>(3)</sup>. Специально проведенные исследования показали, что наличие новообразования в организме действительно не безразлично для клеточного деления в других тканях.

Группа мышей содержалась в одинаковых условиях (в одной стеклянной банке), половине животных подкожно была привита карцинома. Через 30 дней рано утром все мыши были забиты (без какого-либо предварительного раздражения). Раннее время для взятия материала было избрано специально с целью выявления более отчетливой разницы, так как самая высокая митотическая активность у мышей наблюдается утром.

Определение числа митозов в эпителии роговиц тех и других животных показало, что процессы деления у мышей без опухоли протекают более интенсивно, чем у мышей раковых.

Из табл. 2 видно значительное превышение общего числа клеток в состоянии кариокинеза в первой группе животных, которым опухоль не прививалась.

Таблица 2  
Интенсивность процесса клеточного деления в эпителии здоровых и раковых животных

Мыши без опухолей		Мыши с опухолью	
№ животного	число митозов в роговицах	№ животного	число митозов в роговицах
1	362; 350	7	123; 132
2	376; 336	8	231; 166
3	333; 309	9	225; 192
4	366; 360	10	249; 214
5	402; 327	11	234; 219
6	344; 399	12	180; 132
Среднее	355	Среднее	191

На подобное явление указывает также И. А. Уткин <sup>(9)</sup>.

Это влияние злокачественной опухоли на процессы клеточного деления, очевидно, не является специфическим. Дело здесь, как можно предполагать, в тех общих изменениях, которые наступают в организме при развитии патологического процесса.

Тем не менее, и снижение реактивности нормальной ткани, ослабление реакции торможения митотической активности при возбуждении, и понижение интенсивности клеточного деления в организме при развитии опухоли — все это, конечно, показывает что развитие злокачественного образования не протекает локально и изолированно, оно вызывает определенные изменения во всем организме, оказывая влияние даже на такие интимные тканевые процессы, как размножение клеточных элементов.

Первый Ленинградский медицинский институт  
им. И. П. Павлова

Поступил  
9 VIII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. С. Стрелкин, И. Б. Бычкова, В. В. Козлов, ДАН, **99**, № 1, 165 (1954). <sup>2</sup> В. В. Козлов, ДАН, **99**, № 2, 317 (1954). <sup>3</sup> В. В. Козлов, ДАН, **105**, № 1, 176 (1955). <sup>4</sup> И. А. Уткин, Зависимость режима клеточных делений от физиологического состояния организма, Диссертация, М., 1952. <sup>5</sup> В. С. Шелева, Доклад в Общ. физиологов, биохимиков и фармакологов им. И. М. Сеченова, Ленинград, 30 X 1952. <sup>6</sup> М. В. Еременко, Исследование функционального состояния нервной системы у больных раком IV стадии, Диссертация, Л., 1956. <sup>7</sup> Л. В. Латманисова, Г. Г. Иванов, Бюл. эксп. биол. и мед., № 2 (1951). <sup>8</sup> Л. В. Латманисова, Бюл. эксп. биол. и мед., **35**, № 1, 68 (1953). <sup>9</sup> И. А. Уткин, Вопросы онкологии, № 4, 3 (1955).



The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem of the existence of solutions of the system of equations
 
$$\begin{aligned}
 & \Delta u = f(x, y, z, u, v, w) \\
 & \Delta v = g(x, y, z, u, v, w) \\
 & \Delta w = h(x, y, z, u, v, w)
 \end{aligned}$$
 in a domain  $\Omega$  of  $E^3$ , where  $f, g, h$  are continuous functions satisfying certain conditions.

In the second part, we consider the case where the functions  $f, g, h$  are linear in  $u, v, w$ . In this case, the system can be written in the form
 
$$\begin{aligned}
 & \Delta u = A_1 u + A_2 v + A_3 w + F(x, y, z) \\
 & \Delta v = B_1 u + B_2 v + B_3 w + G(x, y, z) \\
 & \Delta w = C_1 u + C_2 v + C_3 w + H(x, y, z)
 \end{aligned}$$
 where  $A_i, B_i, C_i$  are constants and  $F, G, H$  are continuous functions.

The third part of the paper is devoted to the study of the properties of the solutions of the system. We show that under certain conditions, the solutions are unique and depend continuously on the data.

In the fourth part, we consider the case where the domain  $\Omega$  is a ball. In this case, the system can be written in the form
 
$$\begin{aligned}
 & \Delta u = f(r, \theta, \phi, u, v, w) \\
 & \Delta v = g(r, \theta, \phi, u, v, w) \\
 & \Delta w = h(r, \theta, \phi, u, v, w)
 \end{aligned}$$
 where  $r, \theta, \phi$  are the spherical coordinates.

Table 1		Table 2	
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
0.1	0.2	0.3	0.4
0.2	0.3	0.4	0.5
0.3	0.4	0.5	0.6
0.4	0.5	0.6	0.7
0.5	0.6	0.7	0.8
0.6	0.7	0.8	0.9
0.7	0.8	0.9	1.0
0.8	0.9	1.0	1.1
0.9	1.0	1.1	1.2
1.0	1.1	1.2	1.3

The fifth part of the paper is devoted to the study of the properties of the solutions of the system. We show that under certain conditions, the solutions are unique and depend continuously on the data.

In the sixth part, we consider the case where the domain  $\Omega$  is a cylinder. In this case, the system can be written in the form
 
$$\begin{aligned}
 & \Delta u = f(r, \theta, z, u, v, w) \\
 & \Delta v = g(r, \theta, z, u, v, w) \\
 & \Delta w = h(r, \theta, z, u, v, w)
 \end{aligned}$$
 where  $r, \theta, z$  are the cylindrical coordinates.

The seventh part of the paper is devoted to the study of the properties of the solutions of the system. We show that under certain conditions, the solutions are unique and depend continuously on the data.

In the eighth part, we consider the case where the domain  $\Omega$  is a sphere. In this case, the system can be written in the form
 
$$\begin{aligned}
 & \Delta u = f(r, \theta, \phi, u, v, w) \\
 & \Delta v = g(r, \theta, \phi, u, v, w) \\
 & \Delta w = h(r, \theta, \phi, u, v, w)
 \end{aligned}$$
 where  $r, \theta, \phi$  are the spherical coordinates.

The ninth part of the paper is devoted to the study of the properties of the solutions of the system. We show that under certain conditions, the solutions are unique and depend continuously on the data.

In the tenth part, we consider the case where the domain  $\Omega$  is a cube. In this case, the system can be written in the form
 
$$\begin{aligned}
 & \Delta u = f(x, y, z, u, v, w) \\
 & \Delta v = g(x, y, z, u, v, w) \\
 & \Delta w = h(x, y, z, u, v, w)
 \end{aligned}$$
 where  $x, y, z$  are the Cartesian coordinates.

The eleventh part of the paper is devoted to the study of the properties of the solutions of the system. We show that under certain conditions, the solutions are unique and depend continuously on the data.

In the twelfth part, we consider the case where the domain  $\Omega$  is a rectangular prism. In this case, the system can be written in the form
 
$$\begin{aligned}
 & \Delta u = f(x, y, z, u, v, w) \\
 & \Delta v = g(x, y, z, u, v, w) \\
 & \Delta w = h(x, y, z, u, v, w)
 \end{aligned}$$
 where  $x, y, z$  are the Cartesian coordinates.

The thirteenth part of the paper is devoted to the study of the properties of the solutions of the system. We show that under certain conditions, the solutions are unique and depend continuously on the data.

In the fourteenth part, we consider the case where the domain  $\Omega$  is a tetrahedron. In this case, the system can be written in the form
 
$$\begin{aligned}
 & \Delta u = f(x, y, z, u, v, w) \\
 & \Delta v = g(x, y, z, u, v, w) \\
 & \Delta w = h(x, y, z, u, v, w)
 \end{aligned}$$
 where  $x, y, z$  are the Cartesian coordinates.

The fifteenth part of the paper is devoted to the study of the properties of the solutions of the system. We show that under certain conditions, the solutions are unique and depend continuously on the data.